

VITTORIO EM



SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

LEÇONS
DE CHIMIE

PROFESSÉES EN 1860

PAR MM.

PASTEUR, CAHOURS, WURTZ, BERTHELOT, SAINT-CLAIRE DEVILLE
BARRAL ET DUMAS

SUJETS DES LEÇONS.

Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels.

Histoire des radicaux organiques.

Recherches sur les glycols.

De la synthèse en chimie organique.

Des lois de nombres en chimie et de la variation de leurs constantes.

De l'influence exercée par l'atmosphère sur la végétation.

Fidèles historiques connus et Lavoisier et N. Le Blanc.

LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET C^{ie}

PARIS, 14, RUE PIERRE-SARRAZIN

LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND

LEIPZIG, 15, POST STRASSE

1861

R. BIBL. NAZ.
Vitt. Emanuele III

Racc.
Paladino

183

NAPOLI

LEÇONS
DE CHIMIE

PARIS. — IMPRIMERIE DE CH. LAHURE ET C^e
Rues de Fleurus, 9, et de l'Ouest, 21

Recueil No B.183

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

LEÇONS
DE CHIMIE

PROFESSÉES EN 1860

PAR MM.

PASTEUR, CAHOURS, WURTZ, BERTHELOT, STEIN-CLAIRE DEVILLE
BARRAL ET DUMAS

SUJETS DES LEÇONS :

Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels.

Histoire des radicaux organiques.

Recherches sur les glycoses.

De la synthèse en chimie organique.

Des lois de nombres en chimie et de la variation de leurs constantes.

De l'influence exercée par l'atmosphère sur la végétation.

Pièces historiques concernant Lavoisier et M. Le Blanc.



LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET C^{ie}

PARIS, 14, RUE PIERRE-SARRAZIN

LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND

LEIPZIG, 15, POST STRASSE

1861

Droit de traduction réservé

AY 1910

1910

1910

1910

1910

1910

1910

1910

1910

1910

1910

1910

1910

1910

1910

1910

1910

INTRODUCTION.

La chimie a fait de si grands progrès depuis trente ans, par l'extension récente donnée à l'étude des corps simples et par la création de la chimie organique, qu'il devient difficile ou même impossible aux personnes qui la cultivent, quel que soit leur zèle, de se tenir au courant des faits, des théories et des vues nouvelles que chaque jour voit naître.

Celui qui n'a pas manié les substances, les produits qu'un chimiste a découverts et qu'il décrit, n'en a qu'une idée imparfaite et fugitive. Celui qui n'a pas entendu les objections dont une théorie est susceptible et les réponses de ceux qui l'ont imaginée ou qui l'ont adoptée, est exposé à lui accorder une confiance qu'elle ne mérite pas, ou à la repousser lorsqu'il faudrait la prendre pour guide. Enfin, le chimiste qui publie ses travaux, met à les exposer une réserve qui l'empêche souvent d'en faire ressortir certains aspects encore un peu douteux; l'abandon d'une conférence

amicale, au contraire, permet de les produire sans réticence et ouvre à l'auditoire de nouveaux horizons.

La Société de chimie dans ses séances ordinaires et dans les conférences spéciales que quelques-uns de ses membres, dont le nom est connu et aimé de l'Europe savante, ont bien voulu consacrer à l'exposition de leurs travaux, s'attache à remplir ces diverses lacunes.

Dans le cours de ses séances ordinaires, les membres de la Société font connaître leurs travaux personnels, produisent les objets et effectuent les démonstrations nécessaires à leur intelligence, sollicitent les objections ou les difficultés, et y répondent.

Il y est rendu compte ensuite des travaux publiés dans les diverses parties de l'Europe et presque toujours ce compte rendu est accompagné de la reproduction matérielle des expériences ou de la démonstration des objets sur lesquels ils reposent. La discussion qui s'établit entre les membres de la Société, lève les doutes ou du moins signale et éclaire les points obscurs. Elle fait naître souvent la pensée de recherches qui se rattachent à celles dont la Société vient de s'entretenir. Tandis que l'un des assistants pense à s'en occuper pour les appuyer, tel autre songe à les combattre, beaucoup à les étendre et à les développer. Ces communications et les conséquences

qui en découlent ont donc pour résultat immédiat de contribuer au progrès de la chimie.

Le champ de la science qui est si étendu n'a pas besoin de s'enrichir de biens d'une valeur incertaine et contestable ; ces vérifications, ces contrôles les écartent. Le vrai gagne toujours à être envisagé sous tous ses aspects ; ces discussions, ces développements en mettent mieux en évidence toutes les conséquences logiques. D'une vérité bien démontrée et bien acquise ainsi, le raisonnement et l'expérience font donc bientôt sortir de nouvelles vérités.

La Société demande, en outre, à ceux de ses membres que des travaux originaux ont occupés et même à ceux qui ont pris seulement une connaissance personnelle approfondie de quelques recherches importantes faites à l'étranger, de les exposer dans des conférences amicales et familières. Les conférences recueillies pendant le cours de l'année 1860 font l'objet de ce volume.

Le nom des maîtres pleins d'ardeur qui ont bien voulu se prêter à l'inauguration de ces nouvelles fêtes de la jeunesse et de la science, la nature des sujets qu'ils ont traités, expliquent et font comprendre quel a été le but de la Société en les instituant.

Elle a voulu que, toutes les fois que la science s'enrichit d'une théorie nouvelle, d'une classe importante de corps bien définis ou d'une mé-

thode générale d'exploration qui lui manquait, ces acquisitions fussent exposées, autant que possible, par leurs auteurs mêmes, devant un auditoire toujours curieux de les connaître et fait pour les apprécier.

Elle a pensé qu'en se restreignant aux objets ou aux idées les plus élevés de la science, elle honorait les auteurs appelés à exposer leurs découvertes devant ses membres, et elle offrait à ceux-ci les meilleurs modèles à imiter dans leurs propres travaux.

Le succès de ces conférences où le public est admis, que les membres les plus éminents de l'Académie des sciences ont honorées de leur attention, et que la jeunesse a suivies avec une ardeur croissante, justifie la pensée de la Société. Dans notre pays, on peut traiter en public les questions les plus abstraites, les sujets les plus sévères. Pourvu que le maître qui se fait entendre ait la confiance de son auditoire, et qu'on soit certain qu'il possède à fond la matière dont il entreprend l'exposition, il n'est pas de difficultés qu'il ne puisse aborder, de détours obscurs où la jeunesse ne soit prête à le suivre. Qu'une grande vérité lui soit promise, elle parcourt sans répugnance tous les chemins et brave les embarras de la route.

Mais, ce qu'on a surtout demandé à ces conférences, ainsi limitées aux grands objets sur les-

quels l'attention des savants avait été récemment appelée, c'est l'exposé fait avec candeur et sincérité de la marche suivie par les auteurs dans la découverte et dans le développement de leur pensée.

Les ouvrages élémentaires et trop souvent même les mémoires des chimistes modernes suppriment ces résumés historiques en usage autrefois dans l'exposition de toutes les questions de quelque importance. La science des auteurs de ces traités ou de ces mémoires semble sortir toute armée de leur plume, comme Minerve du cerveau de Jupiter. Celui qui les lit y apprend où en est la chimie, il n'y apprend plus par quel chemin elle est parvenue au point où elle se trouve. Rien ne l'initie aux procédés de l'invention. Rien n'éveille en lui ni le sentiment des doutes légitimes, ni la curiosité qui cherche à les résoudre.

Exposer familièrement et sans réticence à un auditoire juste appréciateur de la sincérité, du bon goût et de la dignité de telles confidences, comment, mis par la réflexion, par le hasard ou par un bienveillant conseil sur la trace d'une recherche importante, on arrive à lever les obstacles, à résoudre les difficultés, à simplifier les méthodes, à généraliser les conséquences, quelle tâche plus belle et plus noble ! N'est-ce pas ainsi qu'on apprend à de jeunes adeptes à faire sortir, à leur tour, d'une première touche à peine

indiquée par la main d'un maître ou d'un trait informe que quelque accident aurait imprimé sur la toile, un tableau tout entier d'un dessin correct et d'une perfection incontestée?

Les jeunes chimistes et les jeunes physiciens trouveront ailleurs des ouvrages où la science est exposée avec une sûreté et une précision qui tient des procédés de l'exposition mathématique. Ces conférences la montrent, au contraire, dans toutes les hésitations de la méthode expérimentale et avec ce négligé, cette bonhomie d'allures qui est le caractère propre de l'invention.

Le progrès de la science exige à la fois le concours des inventeurs et celui des généralisateurs. La Société de chimie place donc dans une même estime, dans l'intérêt de l'instruction de cette génération prête pour la lutte, qui cherche sa voie, l'exposé sincère des procédés suivis dans l'invention des choses ou des idées nouvelles et l'exposé plus brillant des théories qui absorbent et résument de nombreux faits particuliers dans une formule élégante et générale.

Le respect des maîtres, la reconnaissance pour les inventeurs, la justice en faveur de tous les droits, tels sont les premiers sentiments que la Société de chimie a cherché à faire prévaloir.

Le goût de l'observation, l'ardeur au travail, cette curiosité générale et insatiable de nos prédécesseurs, telles sont les passions qu'elle cherche

à exciter. Elle essaye de montrer par d'éclatants exemples comment une curiosité toujours en éveil découvre la piste au chasseur, comment un labeur patient vient à bout de la suivre et de la ressaisir quand elle disparaît, comment enfin la proie, c'est-à-dire la vérité, n'échappe jamais à une poursuite persévérante.

Elle cherche à inspirer enfin aux jeunes savants qui suivent ses conférences : au début d'un travail incertain, cette juste confiance en soi-même qui n'est pas de l'orgueil, à la fin d'un travail heureux, cette joie expansive et sincère qui vaut mieux qu'une fausse modestie.

L'amour de la science doit toujours se confondre avec l'amour de la vérité, qu'il s'agisse d'arracher ses secrets à la nature ou de manifester comment procède l'esprit humain pour triompher des obstacles qu'il rencontre dans sa lutte avec elle.

La Société chimique est née, il y a peu de temps, du désir qu'ont eu quelques jeunes amis de la chimie d'en approfondir les difficultés et d'en enregistrer les acquisitions dans des réunions consacrées à un enseignement mutuel sans prétention. Espérons qu'elle conservera toujours avec l'esprit de réciproque bienveillance qui a présidé à sa fondation, le caractère véritablement élevé dont quelques-unes des communications qu'elle a recueillies portent l'empreinte et dont les confé-

rences qu'elle a suscitées sont toutes si profondément marquées.

Jamais la jeunesse française ne fut plus assurée en entrant dans l'étude des sciences d'y trouver la récompense de son travail. Une paix que toutes les nations cherchent à rendre durable lui promet des loisirs nécessaires. De nombreuses chaires ouvertes à l'enseignement lui ouvrent un digne emploi de ses forces. Une industrie et un commerce bientôt sans limites mettent à sa portée les produits et les instruments de travail du monde entier. Enfin, dès qu'une découverte faite en vue et au profit de la science pure est susceptible d'application, des mains exercées s'en emparent et lui donnent la consécration populaire.

Que de motifs pour espérer de la Société de chimie ces utiles services qu'elle aspire à rendre au pays et pour lui garantir cette longue durée que tous les vrais amis de la science lui souhaiteront !

J. DUMAS,

Président de la Société.

RECHERCHES
SUR LA
DISSYMÉTRIE MOLÉCULAIRE

DES PRODUITS ORGANIQUES NATURELS

PAR
M. L. PASTEUR

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

LEÇONS PROFESSÉES A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

LE 20 JANVIER ET LE 3 FÉVRIER 1860

A

MONSIEUR J. B. BIOT

HOMMAGE

DU PLUS PROFOND RESPECT

ET DE LA PLUS VIVE RECONNAISSANCE

L. PASTEUR.



Ces leçons ont été faites sur l'invitation du conseil de la Société chimique de Paris. Les recherches dont elles offrent un résumé rapide m'ont occupé pendant dix années consécutives. J'ai eu souvent la pensée de les réunir, d'en revoir minutieusement les détails et d'y joindre tous les développements nécessaires à la coordination des différents mémoires où elles ont paru pour la première fois. Mais il y a dans la vie de tout homme voué à la carrière des sciences expérimentales, un âge où le prix du temps est inestimable : cet âge rapide où fleurit l'esprit d'invention, où chaque année doit être marquée par un progrès. S'arrêter alors volontairement aux choses acquises est une gêne et un danger, qui compensent trop le plaisir et l'utilité même de voir nos idées se répandre au gré de nos désirs.

Autant j'ai reculé devant la tâche pénible de réunir, en les perfectionnant, mes recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels, autant j'ai cédé avec empressement à la prière de plusieurs membres de la Société chimique, de publier les deux leçons dans lesquelles j'avais été chargé d'exposer les principaux résultats auxquels j'étais

parvenu. Peu d'études ont été mieux accueillies, au moment de leur apparition successive, et néanmoins, j'avais bien des preuves qu'elles étaient à peine connues.

J'espère donc que cette publication pourra offrir quelque utilité. Du reste, n'y aurait-il que l'intérêt que ces leçons ont excité dans l'assemblée d'élite devant laquelle elles ont été professées, que je serais assez récompensé de mes efforts.

La Société de chimie a été très touchée de l'empressement avec lequel une foule de jeunes savants sont venus prendre place dans l'auditoire. Elle a surtout remarqué l'encouragement sympathique donné à ses travaux par la présence de MM. Balard, Claude Bernard, Delafosse, Frémy, Serret, membres de l'Académie des sciences.

Qu'il me soit permis, en outre, de remercier tout particulièrement, en mon nom et au nom de la Société, notre illustre président, M. Dumas, dont le haut et bienveillant patronage a toujours servi la science presque à l'égal de ses immortels travaux.

L. PASTEUR.

Paris, 1860.

PREMIÈRE LEÇON.

I.

MESSIEURS,

A la fin de l'année 1808, Malus annonça que la lumière réfléchie par tous les corps opaques ou diaphanes contractait de nouvelles propriétés fort extraordinaires, qui la distinguaient essentiellement de la lumière que nous transmettent directement les corps lumineux.

Malus appela *polarisation* la modification que la lumière subit dans l'acte de sa réflexion. Plus tard, on désigna sous le nom de *plan de polarisation* du rayon le plan même de réflexion, c'est-à-dire le plan passant par le rayon incident et la normale à la surface réfléchissante.

Malus ne borna pas là ses découvertes sur la lumière polarisée. On savait depuis longtemps qu'un rayon de lumière directe se partage constamment en deux faisceaux blancs et de même intensité dans son passage au travers d'un rhomboïde de carbonate de chaux. Ainsi la flamme d'une bougie regardée à l'aide d'un tel rhomboïde est toujours double et les deux images ont le même éclat.

Huygens et Newton avaient déjà observé que la lumière qui a traversé un cristal de spath d'Islande, ne se comportait plus comme la lumière directe. Ainsi, que l'on regarde au travers d'un nouveau rhomboïde

l'une ou l'autre des deux images de la bougie dont nous venons de parler : 1° il n'y aura pas toujours bifurcation du rayon ; 2° quand il y aura bifurcation, les deux nouvelles images n'auront pas la même intensité. La lumière qui a traversé un cristal biréfringent est donc différente de la lumière naturelle ou directe. Cela posé, Malus prouva que la modification imprimée à la lumière par la double réfraction était identique à celle que produit la réflexion à la surface des corps opaques ou diaphanes ; en d'autres termes, que les deux rayons ordinaire et extraordinaire, donnés par un cristal biréfringent, sont des rayons polarisés.

Malus établit si nettement, dès l'origine, ces fécondes découvertes, avec tant de mesure et tant de précision dans les faits et le langage, que l'on croirait, en lisant ses mémoires, qu'ils sont rédigés d'hier. Mais il ne put suivre son œuvre : une mort prématurée l'emporta, en 1812, à l'âge de trente-sept ans. Heureusement pour la science, deux physiciens célèbres, jeunes alors et pleins d'activité, MM. Biot et Arago, recueillirent son héritage, et ne tardèrent pas à s'illustrer par de brillantes découvertes dans la voie nouvelle que Malus venait d'ouvrir à la science.

En 1811, Arago reconnut que, lorsqu'un rayon polarisé traverse normalement une lame de cristal de roche taillée perpendiculairement à son axe, si l'on analyse le rayon, à sa sortie de la lame, à l'aide d'un rhomboïde de spath d'Islande, il donne *constamment deux images* dans toutes les positions du rhomboïde, et de plus, ces deux images sont colorées de teintes complémentaires. Lorsque l'épaisseur du spath ne permet pas une séparation entière des deux faisceaux, l'image est blanche là où ils se superposent en partie.

Cette expérience accusait une double anomalie aux lois ordinaires des cristaux biréfringents. Tout autre

cristal à un axe taillé normalement à cet axe aurait fourni deux images blanches au lieu d'être colorées, et, dans deux positions rectangulaires du rhomboïde analyscur, les images se seraient réduites à une seule.

La conclusion d'Arago fut que les résultats de l'expérience précédente sont précisément ceux qui auraient lieu, si l'on suppose que les rayons diversement colorés du faisceau blanc incident sont, en sortant de la lame de quartz, polarisés dans des plans différents.

Arago ne revint plus sur ces brillants phénomènes, dont M. Biot présenta dès 1813 toutes les lois physiques, les isolant avec soin de tous ceux au milieu desquels Arago avait paru les confondre.

M. Biot forma le rayon polarisé successivement avec chacune des lumières simples du spectre, et trouva que le plan de polarisation primitif était dévié d'un angle proportionnel à l'épaisseur de la lame; que cet angle est différent pour chaque couleur simple et va croissant avec la réfrangibilité, suivant une loi déterminée. M. Biot fit en outre la remarque très-curieuse que des lames obtenues des diverses aiguilles de quartz, il y en avait qui déviaient à droite, et d'autres à gauche les plans de polarisation, en suivant les mêmes lois.

Mais la découverte la plus remarquable de M. Biot, dans ce genre de phénomènes, est sans contredit celle de la déviation imprimée aux plans de polarisation par une foule de produits organiques naturels, l'essence de térébenthine, les solutions de sucre, de camphre, d'acide tartrique. La première annonce de ce fait se trouve dans le bulletin de décembre 1815 de la Société philomatique.

Pour l'intelligence même de cette leçon, nous devons particulièrement remarquer l'existence de la propriété rotatoire dans l'acide tartrique et son absence dans

l'acide paratartrique ou racémique, acide isomère de l'acide tartrique.

Il existe donc des produits organiques liquides ou dissous dans l'eau qui jouissent de la propriété rotatoire, et rappellent sous ce rapport le quartz cristallisé et solide. Seulement, il est essentiel de noter ici que cette analogie avec le quartz était toute d'apparence. Il y avait dans les deux cas déviation du plan de polarisation, mais les caractères du phénomène étaient bien différents :

Ainsi le quartz dévie; mais il faut qu'il soit cristallisé. Dissous ou solide et non cristallisé, plus d'action. Non-seulement il faut qu'il soit cristallisé, mais il faut le tailler en lames perpendiculaires à l'axe. Dès qu'on incline un peu la lame sur la direction du rayon, l'action s'amointrit, puis s'annule.

Le sucre dévie (et ce que je dis du sucre est vrai de tous les autres produits organiques), mais il faut que le sucre soit dissous ou solide et amorphe comme dans le sucre d'orge. A l'état cristallisé, il était impossible de découvrir une action.

Le tube renfermant la solution de sucre peut être incliné. La déviation ne change pas pour la même épaisseur. Bien plus, en agitant vivement le liquide, à l'aide d'un mouvement d'horlogerie, le phénomène reste le même.

Aussi M. Biot conclut-il, dès l'origine, en toute rigueur, que l'action exercée par les corps organiques était une action moléculaire, propre à leurs dernières particules, dépendante de leur constitution individuelle. Dans le quartz, le phénomène résulte du mode d'agrégation des particules cristallines.

Voilà des précédents physiques, si je puis m'exprimer ainsi, des recherches dont j'ai à vous entretenir. Voici leurs précédents minéralogiques.

II.

L'hémiédrie est assurément l'une des particularités de la cristallisation qu'il est le plus facile de saisir dans sa manifestation extérieure. Considérez, par exemple, une espèce minérale cristallisant sous la forme cubique. Cette espèce, comme chacun le sait, pourra revêtir divers genres de formes déterminés par la loi de symétrie, loi si naturelle, qu'elle est pour ainsi dire un axiome physique. Cette loi exprime qu'un genre de forme étant donné, on obtient tous les autres compatibles avec celui-là par un artifice qui consisterait à modifier, à tronquer, comme disait Romé de Lisle, en même temps et de la même manière les parties identiques. On appelle d'ailleurs arêtes identiques celles qui sont l'intersection de faces respectivement identiques se coupant sous le même angle ; et angles solides identiques, ceux qui sont formés par des angles dièdres respectivement égaux et semblablement placés. Par exemple, dans le cube il n'y a qu'une seule espèce d'angles solides et une seule espèce d'arêtes. Qu'un des angles solides soit tronqué par une face également inclinée sur les trois faces de l'angle solide, et les sept autres angles devront l'être en même temps par une face de même nature. C'est ce que l'on observe dans l'alun, dans la galène et en général dans toutes les espèces cubiques.

Considérons un prisme droit à base rhombe. Les huit arêtes des bases sont identiques. Si l'une est tronquée, les sept autres devront l'être et de la même façon. Les quatre arêtes verticales sont d'une autre sorte. Généralement elles ne seront pas tronquées en même temps que celles des bases, et si elles le sont, ce sera différemment.

Ces seuls exemples suffiront pour bien faire concevoir la loi de symétrie et son application.

Rien de plus simple actuellement que d'avoir une idée nette de l'hémiédrie. L'expérience a montré depuis longtemps, Haüy en connaissait déjà les exemples les plus célèbres, que dans un cristal, la moitié seulement des parties identiques sont quelquefois modifiées en même temps et de la même manière. On dit alors qu'il y a hémiédrie. Ainsi, le cube doit être tronqué à la fois sur ses huit angles solides. Mais, dans certains cas, il ne l'est que sur quatre. La boracite nous offre un exemple de cette nature. Dans ces circonstances, la modification a lieu de telle sorte, qu'en prolongeant les quatre troncatures de manière à faire disparaître les faces du cube, on obtient un tétraèdre régulier. Si la modification était appliquée aux quatre angles restant, elle produirait un autre tétraèdre régulier identique et superposable au premier, et n'en différant que par sa position sur le cube.

De même, reprenons notre prisme droit tronqué sur les huit arêtes de ses bases. Pour certaines espèces, la troncature n'a lieu que sur la moitié des arêtes, et il arrive encore ici que les troncatures portant sur des arêtes opposées à chaque base et en croix aux deux extrémités, ces troncatures prolongées conduisent à un tétraèdre. Il y a deux tétraèdres possibles, comme pour le cube, différemment placés par rapport au prisme, suivant que l'on conserve tel ou tel groupe des quatre troncatures; mais ici les deux tétraèdres ne sont pas absolument identiques. Ce sont des tétraèdres symétriques. On ne peut les superposer.

Ces notions suffisent pour nous faire comprendre ce que c'est que l'hémiédrie, et ce que l'on entend par faces ou formes hémiédriques.

Or, le quartz, dont nous parlions tout à l'heure, est

l'une des rares substances minérales chez lesquelles Haüy a rencontré des faces hémiedriques. Tout le monde connaît la forme habituelle de ce minéral, un prisme hexagonal régulier surmonté de deux pyramides à six faces. Il est clair que les angles trièdres situés à la base des faces de la pyramide sont identiques, et conséquemment, si l'un d'eux porte une face, elle devrait se reproduire également sur tous les autres. C'est ce qui arrive pour la face dite *rhombifère* par les minéralogistes.

Mais Haüy a remarqué le premier, dans certains échantillons, une face très-différente de celle-ci, qu'il a désignée par la lettre α , laquelle tombe plus d'un côté que de l'autre sans être double, comme l'exigerait dans ce cas la loi de symétrie. Une autre particularité très-curieuse de ces cristaux n'avait pas échappé aux cristallographes. C'est que cette face α s'incline tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. Haüy, qui aimait à donner des épithètes propres à chaque variété d'une espèce, avait nommé *plagièdre* la variété de quartz portant la face α . On désigna sous le nom de *plagièdres droits* les cristaux où la face α s'inclinait à droite, le cristal étant orienté d'une manière convenue; et *plagièdres gauches*, les cristaux où la face α s'inclinait en sens inverse.

Du reste, rien de plus variable que ce caractère. Ici il existe; là il est absent. Sur un même cristal, il y a des angles qui portent la face α , d'autres qui devraient la porter ne l'ont pas. Quelquefois on trouve des faces *plagièdres* à droite et à gauche. Néanmoins, toutes les personnes versées dans la connaissance des cristaux s'accordaient à admettre qu'il y avait dans le quartz une véritable hémiedrie dans deux sens opposés.

Ici se place un rapprochement très-ingénieux dû à sir John Herschell, communiqué à la Société royale de Londres, en 1820.

M. Biot, ai-je dit précédemment, fit l'observation remarquable que parmi les échantillons de quartz, les uns déviaient dans un sens le plan de la lumière polarisée, et les autres dans un sens opposé, à droite et à gauche. Cela posé, John Herschell mit en rapport l'observation cristallographique d'Haüy avec la remarque physique due à M. Biot. L'expérience confirma l'idée d'une relation de fait entre les plagièdres droit et gauche et les sens droit et gauche des déviations optiques. Les échantillons de quartz qui portent dans un même sens la face α , dévient dans le même sens le plan de la lumière polarisée.

Tel est l'exposé des faits principaux qui ont précédé les recherches dont j'ai à vous tracer l'histoire abrégée.

III.

Lorsque je commençai à me livrer à des travaux particuliers, je cherchai à me fortifier dans l'étude des cristaux, dans la prévision des secours que j'en retirerais pour mes recherches chimiques. Le moyen qui me parut le plus simple fut de prendre pour guide un travail un peu étendu sur des formes cristallines, de répéter toutes les mesures et de comparer mes déterminations avec celles de l'auteur. En 1841, M. de La Provostaye, dont l'exactitude est bien connue, avait publié un beau travail sur les formes cristallines de l'acide tartrique, de l'acide paratartrique et de leurs combinaisons salines. Je m'attachai à ce mémoire, Je fis cristalliser l'acide tartrique et ses sels, et j'étudiai les formes de leurs cristaux. Mais, chemin faisant, je m'aperçus qu'un fait très-intéressant avait échappé au savant physicien. Tous les tartrates que j'étudiais m'offraient des indices non douteux de faces hémiedriques.

Cette particularité des formes des tartrates n'était pas très-évidente. On le conçoit bien, puisqu'elle n'avait pas été encore aperçue. Mais lorsque, dans une espèce, elle se présentait avec des caractères douteux, j'arrivais toujours à la rendre plus manifeste, en recommençant la cristallisation et en en modifiant un peu les conditions. Quelquefois les cristaux portaient bien toutes les faces exigées par la loi de symétrie, mais l'hémiédrie était encore accusée par un développement inégal d'une moitié des faces. Cela se voit par exemple dans l'émétique ordinaire. Il faut dire que ce qui ajoute à la difficulté de reconnaître l'hémiédrie, ce sont les irrégularités si fréquentes des cristaux qui ne se développent jamais à l'aise. Il en résulte des déformations, des arrêts de développement dans tel ou tel sens, des faces supprimées par accident, etc... A moins de circonstances presque exceptionnelles, la constatation de l'hémiédrie, surtout dans les cristaux des laboratoires, exige une étude très-attentive. Ajoutons à cela que, bien que l'hémiédrie soit possible dans une forme, bien qu'elle soit une fonction de la structure interne du corps, elle peut ne pas y être accusée extérieurement, pas plus qu'on ne trouve sur chaque cristal d'une espèce cubique toutes les formes compatibles avec le cube.

Mais quoi qu'il en soit, je le répète, je trouvais les tartrates hémiédriques.

Cette observation eût été probablement stérile sans la suivante.

Soient a, b, c , les paramètres de la forme cristalline d'un tartrate quelconque; α, β, γ , les angles des axes cristallographiques. Ces angles sont droits ordinairement ou peu obliques. En outre, le rapport de deux paramètres, tels que a et b , est à peu près le même dans les divers tartrates, quelle que soit leur composition, leur quantité d'eau de cristallisation, la

nature des bases ; γ seul diffère sensiblement. Il y a une sorte de demi-isomorphisme entre tous les tartrates. On dirait que le groupe tartrique domine et imprime un cachet de ressemblance entre ces diverses formes, malgré la différence des autres éléments constitutants.

Il résulte de là qu'il y a quelque chose de commun dans les formes de tous les tartrates, et qu'il est possible de les orienter semblablement, en prenant, par exemple, pour caractère de position semblable, la position des axes α et β .

Or, si l'on compare sur tous les prismes des formes primitives des tartrates, orientés de la même manière, la disposition des faces hémiedriques, on trouve que cette disposition est la même.

Résumons en deux mots ces résultats, qui ont été le point de départ de toutes mes recherches ultérieures : Les tartrates sont hémiedriques et ils le sont dans le même sens.

Guidé alors, d'un côté, par le fait de l'existence de la polarisation rotatoire moléculaire, découvert par M. Biot dans l'acide tartrique et dans toutes ses combinaisons, de l'autre, par le rapprochement ingénieux d'Herschell, en troisième lieu par les vues savantes de M. Delafosse, pour qui l'hémiedrie a toujours été une loi de structure et non un accident de la cristallisation, je présumai qu'il pourrait y avoir une corrélation entre l'hémiedrie des tartrates et leur propriété de dévier le plan de la lumière polarisée.

Il importe de bien saisir ici la suite des idées :

Haüy et Weiss constatent que dans le quartz il existe des faces hémiedriques, et que ces faces tombent à droite sur certains échantillons, à gauche sur d'autres. De son côté, M. Biot trouve que les cristaux de quartz se partagent également en deux groupes, sous le rapport de leurs propriétés optiques, les uns déviant

à droite, les autres déviant à gauche le plan de la lumière polarisée, suivant les mêmes lois. Herschell arrive à son tour, place entre ces deux faits, jusque-là isolés, un trait d'union et dit : Les plagièdres d'un sens dévient dans le même sens, les plagièdres de l'autre sens dévient dans le sens opposé.

Pour moi je trouve que tous les tartrates sont-plagièdres, si je puis m'exprimer ainsi, et qu'ils le sont tous dans le même sens. Je devais donc présumer qu'ici comme dans le quartz il y avait corrélation entre l'hémiédrie et la polarisation circulaire. Toutefois, les différences essentielles que j'ai rappelées tout à l'heure entre la polarisation circulaire du quartz et celle de l'acide tartrique ne devaient pas être négligées.

Nous voilà donc, grâce aux faits nouveaux qui précèdent et aux rapprochements que je viens d'énumérer, en possession d'une idée préconçue (car ce n'est encore que cela) sur la corrélation possible de l'hémiédrie et du pouvoir rotatoire des tartrates.

Très-désireux de trouver dans l'expérience un appui à cette preuve encore toute spéculative, ma première pensée fut de rechercher si les produits organiques cristallisables très-nombreux, qui jouissent de la propriété rotatoire moléculaire, ont des formes cristallines hémiédriques, ce à quoi personne n'avait songé malgré le rapprochement d'Herschell. Cette étude eut le succès que j'en attendais.

Je m'occupai également de l'examen des formes cristallines de l'acide paratartrique et de ses sels, substances isomères des combinaisons tartriques, mais que M. Biot avait trouvées toutes inactives sur la lumière polarisée. Aucune ne se montra hémiédrique.

L'idée de la corrélation de l'hémiédrie et du pouvoir rotatoire moléculaire des produits organiques naturels gagnait donc du terrain.

Bientôt je fus conduit à la mettre dans tout son jour par une découverte très-inattendue.

IV.

Il est nécessaire que je place d'abord sous vos yeux une note fort remarquable de M. Mitscherlich qui fut communiquée à l'Académie des sciences par M. Biot. La voici textuellement :

« Le paratartrate et le tartrate (doubles) de soude et
« d'ammoniaque ont la même composition chimique,
« la même forme cristalline avec les mêmes angles, le
« même poids spécifique, la même double réfraction, et
« par conséquent le même angle des axes optiques. Dis-
« sous dans l'eau leur réfraction est la même. Mais le
« tartrate dissous tourne le plan de la lumière polarisée
« et le paratartrate est indifférent comme M. Biot l'a
« trouvé pour toute la série de ces deux genres de sels.
« Mais, ajoute M. Mitscherlich, *ici la nature et le*
« *nombre des atomes, leur arrangement et leurs distances,*
« *sont les mêmes dans les deux corps comparés.* »

Cette note de M. Mitscherlich m'avait singulièrement préoccupé à l'époque de sa publication. J'étais alors élève à l'École Normale, méditant à loisir sur ces belles études de la constitution moléculaire des corps, et parvenu, je le croyais du moins, à bien comprendre les principes généralement admis par les physiiciens et les chimistes. La note précédente troublait toutes mes idées. Quelle précision dans tous les détails ! Y a-t-il deux corps qui aient été mieux étudiés, mieux comparés dans leurs propriétés ? Mais dans l'état actuel de la science, concevait-on deux substances aussi semblables sans être identiques ? M. Mitscherlich nous dit lui-même quelle

était dans sa pensée la conséquence de cette similitude :

La nature, le nombre, l'arrangement et la distance des atomes sont les mêmes. S'il en est ainsi, que devient donc cette définition de l'espèce chimique si rigoureuse, si remarquable pour le temps où elle a paru, donnée en 1823 par M. Chevreul? Dans les corps composés l'espèce est une collection d'êtres identiques par la nature, la proportion et l'arrangement des éléments.

Bref, la note de M. Mitscherlich m'était restée dans l'esprit comme une difficulté de premier ordre dans notre manière de considérer les corps matériels.

Chacun comprendra maintenant qu'étant préoccupé, et pour les raisons que j'ai dites, d'une corrélation possible entre l'hémiédrie des tartrates et leur propriété rotatoire, la note de M. Mitscherlich, de 1844, dût me revenir à la mémoire. M. Mitscherlich, pensai-je aussitôt, se sera trompé sur un point. Il n'aura pas vu que son tartrate double était hémiédrique, que son paratartrate ne l'était pas, et si les choses sont telles, les résultats de sa note n'ont plus rien d'extraordinaire; et j'aurai là en outre le meilleur criterium de mon idée préconçue sur la corrélation de l'hémiédrie et du phénomène rotatoire.

Je m'empressai donc de reprendre l'étude de la forme cristalline des deux sels de M. Mitscherlich. Je trouvai, en effet, que le tartrate était hémiédrique comme tous les autres tartrates que j'avais étudiés antérieurement, mais, chose bien étrange, le paratartrate se montrait également hémiédrique. Seulement les faces hémiédriques qui, dans le tartrate, avaient toutes le même sens, s'inclinaient dans le paratartrate, tantôt à droite, tantôt à gauche. Malgré tout ce qu'il y avait d'inattendu dans ce résultat, je n'en poursuivis pas moins mon idée. Je séparai avec soin les

cristaux hémiedres à droite, et les cristaux hémiedres à gauche, et j'observai séparément leurs dissolutions dans l'appareil de polarisation. Je vis alors, avec non moins de surprise que de bonheur, que les cristaux hémiedres à droite déviaient à droite, que les cristaux hémiedres à gauche déviaient à gauche, le plan de polarisation, et quand je prenais de chacune des deux sortes de cristaux un poids égal, la solution mixte était neutre pour la lumière par neutralisation des deux déviations individuelles égales et de sens opposés.

Ainsi je pars de l'acide paratartrique; j'obtiens à la manière ordinaire le paratartrate double de soude et d'ammoniaque, et la dissolution laisse déposer, après quelques jours, des cristaux qui ont tous exactement les mêmes angles, le même aspect, à tel degré que M. Mitscherlich, le célèbre cristallographe, malgré l'étude la plus minutieuse et la plus sévère qui fut jamais, n'avait pu y reconnaître la moindre différence. Pourtant l'arrangement moléculaire dans les uns et dans les autres est entièrement différent. Le pouvoir rotatoire l'atteste ainsi que le mode de dissymétrie des cristaux. Les deux espèces de cristaux sont isomorphes et isomorphes avec le tartrate correspondant; mais l'isomorphisme se présente là avec une particularité jusqu'ici sans exemple: c'est l'isomorphisme de deux cristaux dissymétriques qui se regardent dans un miroir. Cette comparaison rend le fait d'une manière très-juste. En effet, si dans l'une et l'autre espèce de cristaux je suppose prolongées les facettes hémiedriques jusqu'à leurs rencontres mutuelles, j'obtiens deux tétraèdres symétriques, inverses et que l'on ne peut superposer malgré l'identité parfaite de toutes leurs parties respectives. De là j'ai dû conclure que j'avais séparé par la cristallisation du paratartrate double de soude et d'ammo-

niaque, deux groupes atomiques symétriquement isomorphes, intimement unis dans l'acide paratartrique. Rien de plus facile que de prouver que ces deux espèces de cristaux représentent deux sels distincts, d'où l'on peut extraire deux acides différents.

Il suffit d'opérer comme dans tous les cas semblables, de précipiter chaque sel par un sel de plomb ou de baryte et d'isoler ensuite les acides par l'acide sulfurique.

L'étude de ces acides offre un immense intérêt. Je n'en connais pas de plus intéressante.

Mais avant de l'exposer, permettez-moi de placer ici quelques souvenirs relatifs à leur découverte.

V.

L'annonce des faits qui précèdent me mit naturellement en rapport avec M. Biot, qui n'était pas sans concevoir des doutes au sujet de leur exactitude. Chargé d'en rendre compte à l'Académie, il me fit venir chez lui pour répéter sous ses yeux l'expérience décisive. Il me remit de l'acide paratartrique qu'il avait étudié lui-même préalablement avec des soins particuliers, et qu'il avait trouvé parfaitement neutre vis-à-vis de la lumière polarisée. Je préparai en sa présence le sel double avec de la soude et de l'ammoniaque qu'il avait également désiré me procurer lui-même. La liqueur fut abandonnée dans l'un de ses cabinets à une évaporation lente, et lorsqu'elle eut fourni environ 30 à 40 grammes de cristaux, il me pria de passer au collège de France, afin de les recueillir et d'isoler sous ses yeux par la reconnaissance du caractère cristallographique, les cristaux droits et les cristaux gauches, me priant de déclarer de nouveau si j'affirmais bien

que les cristaux que je placerais à sa droite dévièrent à droite et les autres à gauche. Cela fait, il me dit qu'il se chargeait du reste. Il prépara les solutions en proportions bien dosées et au moment de les observer dans l'appareil de polarisation, il m'invita de nouveau à me rendre dans son cabinet. Il plaça d'abord dans l'appareil la solution la plus intéressante, celle qui devait dévier à gauche. Sans même prendre de mesure, par l'aspect seul des teintes des deux images ordinaire et extraordinaire de l'analyseur, il vit qu'il y avait une forte déviation à gauche. Alors, très-visiblement ému, l'illustre vieillard me prit le bras, et me dit : *Mon cher enfant, j'ai tant aimé les sciences dans ma vie que cela me fait battre le cœur.*

Vous excuserez, messieurs, ces souvenirs personnels qui ne se sont jamais effacés de mon esprit. De nos jours, avec nos habitudes, on y répugnerait dans le cours d'un mémoire scientifique, mais ils m'ont paru de mise dans une exposition orale ; et peut-être que l'intérêt biographique de semblables souvenirs constituera l'un des avantages du genre d'enseignement que la société chimique inaugure aujourd'hui.

Du reste, il y a plus ici que des souvenirs personnels. A l'émotion du savant se mêlait chez M. Biot le plaisir intime de voir ses prévisions réalisées. Depuis plus de trente années, M. Biot s'était efforcé vainement de faire partager aux chimistes sa conviction que l'étude de la polarisation rotatoire offrait l'un des plus sûrs moyens de pénétrer dans la connaissance de la constitution moléculaire des corps.

VI.

Revenons aux deux acides que fournissent les deux sortes de cristaux déposés d'une manière si inattendue par la cristallisation du paratartrate double de soude et d'ammoniaque. Rien de plus intéressant, disais-je, que l'étude de ces acides.

En effet, l'un d'eux, celui qui provient des cristaux du sel double hémiedre à droite, dévie à droite, et il est identique avec l'acide tartrique ordinaire. L'autre dévie à gauche comme le sel qui le fournit. La déviation imprimée par ces deux acides aux plans de polarisation est rigoureusement la même en valeur absolue. L'acide droit suit dans sa déviation des lois particulières qu'aucun corps actif n'avait encore offertes. L'acide gauche les offre en sens inverse de la manière la plus fidèle, sans que jamais on puisse soupçonner la plus légère différence.

Et la preuve que l'acide paratartrique est bien la combinaison, équivalent à équivalent, de ces deux acides, c'est que si l'on vient à mêler, comme je vais le faire sous vos yeux, des solutions un peu concentrées de poids égaux de chacun d'eux, leur combinaison s'effectue avec dégagement de chaleur, et la liqueur se solidifie sur le champ par une cristallisation abondante d'acide paratartrique, identique à l'acide paratartrique naturel ¹.

Relativement à leurs propriétés chimiques et cristallographiques, tout ce que l'on fait avec l'un des acides peut se répéter avec l'autre dans les mêmes conditions,

1. Cette belle expérience a provoqué les applaudissements de l'auditoire.

et dans tous les cas on obtient des produits identiques, mais non superposables, des produits qui se ressemblent comme la main droite et la main gauche. Mêmes formes, mêmes faces, mêmes angles, hémiedrie dans les deux cas. La seule dissemblance est dans l'inclinaison droite ou gauche des facettes hémiedriques, et dans le sens du pouvoir rotatoire.

VII.

Il est manifeste par l'ensemble de ces résultats que nous avons affaire à deux corps isomères dont nous connaissons les rapports généraux de similitude et de dissemblance moléculaire.

Rappelez-vous la définition de l'espèce chimique que j'indiquais tout à l'heure : c'est la collection de tous les individus identiques par la *nature*, la *proportion* et l'*arrangement* des éléments. Toutes les propriétés des corps sont fonctions de ces trois termes, et le but de tous nos efforts consiste à remonter par l'expérience des propriétés à la connaissance de ces trois choses.

Dans les corps isomères, la nature et la proportion sont les mêmes. L'arrangement seul diffère. Le grand intérêt de l'isomérisie a été d'introduire dans la science ce principe que des corps peuvent être et sont essentiellement différents par cela seul que l'arrangement des atomes n'est pas le même dans leurs molécules chimiques.

Mais il n'existait pas de corps isomères dont nous connussions les rapports d'arrangements moléculaires. Cette lacune se trouve comblée une première fois, par la découverte de la constitution de l'acide paratartrique et des relations de constitution des acides tartriques droit et gauche. Nous savons en effet,

d'une part, que les arrangements moléculaires des deux acides tartriques sont dissymétriques, et de l'autre, qu'ils sont rigoureusement les mêmes, avec la seule différence d'offrir des dissymétries de sens opposés. Les atomes de l'acide droit sont-ils groupés suivant les spires d'une hélice dextrorsum, ou placés aux sommets d'un tétraèdre irrégulier, ou disposés suivant tel ou tel assemblage dissymétrique déterminé? Nous ne saurions répondre à ces questions. Mais ce qui ne peut être l'objet d'un doute, c'est qu'il y a groupement des atomes suivant un ordre dissymétrique à image non superposable. Ce qui n'est pas moins certain, c'est que les atomes de l'acide gauche réalisent précisément le groupement dissymétrique inverse de celui-ci. Nous savons enfin que l'acide paratartrique résulte de la juxtaposition de ces deux groupements d'atomes inversement dissymétriques.

Dès lors la constatation des ressemblances et des différences chimiques et physiques qui correspondent à ces arrangements dont les rapports nous sont connus, offre un intérêt particulier et donne à la mécanique moléculaire, des bases assurées. Elle nous permet d'établir la liaison des propriétés physiques et chimiques avec l'arrangement moléculaire qui détermine leur existence propre, ou inversement elle nous permet de remonter des propriétés à leur cause première.

Ces rapports généraux des propriétés et des arrangements atomiques correspondants peuvent se résumer comme il suit :

1° Lorsque les atomes élémentaires des produits organiques sont groupés dissymétriquement, la forme cristalline du corps manifeste cette dissymétrie moléculaire par l'hémiédrie non superposable.

La cause de l'hémiédrie est donc reconnue.

2 L'existence de cette même dissymétrie moléculaire se traduit en outre par la propriété optique rotatoire.

La cause de la polarisation rotatoire est également déterminée ¹.

3° Lorsque la dissymétrie moléculaire non superposable se trouve réalisée dans des sens opposés, comme il arrive pour les deux acides tartriques droit et gauche et tous leurs dérivés, les propriétés chimiques de ces corps identiques et inverses sont rigoureusement les mêmes; d'où il résulte que ce mode d'opposition et de similitude n'altère pas le jeu ordinaire des affinités chimiques.

Je me trompe : sur ce dernier point il y a une restriction à faire, restriction importante, éminemment instructive. Le temps me ferait défaut aujourd'hui pour la développer à loisir et comme il convient. Elle trouvera sa place dans la leçon suivante.

1. Fresnel, par une de ces vues de génie, comme il en eut tant, avait en quelque sorte pressenti cette cause de la polarisation rotatoire.

Il s'exprime ainsi dans un de ses mémoires au tome XXVIII des *Annales de chimie et de physique*, année 1825 : « Le cristal de roche présente des phénomènes optiques qu'on ne peut concilier avec le parallélisme complet des lignes moléculaires, et qui sembleraient indiquer une déviation progressive et régulière de ces lignes dans le passage d'une tranche du milieu à la suivante. »

DEUXIÈME LÉÇON.

I.

MESSIEURS,

Si l'on considère les objets matériels, quels qu'ils soient, sous le rapport de leurs formes et de la répétition de leurs parties identiques, on ne tarde pas à reconnaître qu'ils se distribuent en deux grandes classes dont voici les caractères : Les uns placés devant une glace donnent une image qui leur est superposable ; l'image des autres ne pourrait les recouvrir, bien qu'elle reproduise fidèlement tous leurs détails. Un escalier droit, une tige à feuilles distiques, un cube, le corps humain.... voilà des corps de la première catégorie. Un escalier tournant, une tige à feuilles insérées en spirale, une vis, une main, un tétraèdre irrégulier.... voilà autant de formes du second groupe. Ces derniers n'ont pas de plan de symétrie.

Nous savons d'autre part que les corps composés sont des agrégats de molécules identiques, formées elles-mêmes d'assemblages d'atomes élémentaires distribués d'après des lois qui en règlent la nature, la proportion et l'arrangement. L'individu, pour chaque corps composé, c'est sa molécule chimique, et celle-ci est un groupe d'atomes, non pas un groupe pêle-mêle ; il y a au contraire un arrangement très-déterminé. Telle est la manière dont tous les physiciens envisagent la constitution des corps.

Cela posé, il eût été assurément bien étonnant que la nature, si variée dans ses effets, et dont les lois permettent l'existence de tant d'espèces de corps, ne nous eût pas offert, dans les groupes atomiques des molécules composées, l'une et l'autre de ces deux catégories dans lesquelles se distribuent tous les objets matériels. Il eût été bien extraordinaire, en d'autres termes, que parmi toutes les substances chimiques, naturelles ou artificielles, il n'y eût pas des individus à image superposable et d'autres à image non superposable.

Les choses se passent en effet comme il est naturel de les prévoir ; toutes les combinaisons chimiques sans exception se distribuent également en deux classes ; celles à image superposable, et celles à image non superposable.

II.

Il est facile de montrer que c'est là une conséquence légitime, obligée de notre première conférence. Pour la mettre dans tout son jour, je rappellerai brièvement les conditions principales de l'expérience décisive par laquelle nous avons terminé la précédente leçon.

Je prépare à l'aide de l'acide paratartrique naturel, le paratartrate de soude et d'ammoniaque. Il se dépose de beaux cristaux.

Si l'on observe dans l'appareil de polarisation la solution d'une portion quelconque de ce sel double, elle n'offre aucun indice de déviation optique ; et en séparant des cristaux l'acide qu'ils renferment, on reproduit l'acide paratartrique, identique à celui qui a servi à les former. Jusque-là tout est simple et naturel et l'on croit avoir affaire à la cristallisation d'un sel ordinaire. Il n'en est rien cependant.

Reprenez une autre portion de ces mêmes cristaux, et examinez-les un à un. Vous trouverez qu'une moitié a la forme dont je présente ici le modèle, caractérisée par une hémiedrie non superposable, que l'autre moitié a la forme inverse identique à la première dans toutes ses parties respectives, et néanmoins ne pouvant lui être superposée. Sépare-t-on alors les deux sortes de cristaux pour les dissoudre isolément, on observe que l'une des deux solutions dévie la lumière polarisée à droite, l'autre à gauche, et toutes deux de la même quantité en valeur absolue.

Enfin si l'on extrait par les procédés chimiques ordinaires les acides de ces deux sortes de cristaux, on reconnaît que l'un d'eux est identique à l'acide tartrique ordinaire, et que l'autre lui est de tous points semblable, sans pouvoir lui être superposé. Ils offrent entre eux les relations des deux sels d'où on les a séparés. Ils se ressemblent comme la main droite ressemble à la main gauche, mieux encore, comme se ressemblent deux tétraèdres irréguliers symétriques; et ces analogies et ces différences se retrouvent dans tous leurs dérivés. Ce que l'on fait avec l'un on peut le répéter avec l'autre dans les mêmes conditions, et les produits résultants manifestent constamment les mêmes propriétés, avec cette seule différence que chez les uns la déviation du plan de polarisation s'exerce à droite, chez les autres à gauche, et que les formes des espèces correspondantes, encore bien qu'identiques dans tous leurs détails, ne peuvent se superposer.

Tous ces faits si clairs, si démonstratifs, nous obligent à transporter les caractères généraux extérieurs de ces acides et de leurs combinaisons à leurs molécules chimiques individuelles. S'y refuser serait manquer aux règles de la logique la plus vulgaire. C'est ainsi que nous arrivons aux conséquences suivantes :

1° La molécule de l'acide tartrique, quelle qu'elle soit d'ailleurs, est dissymétrique, et d'une dissymétrie à image non superposable. 2° La molécule de l'acide tartrique gauche est précisément formée par le groupe d'atomes inverse. Et à quels caractères reconnaitrons-nous l'existence de la dissymétrie moléculaire ? D'une part à l'hémiédrie non superposable, de l'autre, et surtout, à la propriété optique rotatoire lorsque le corps est en dissolution.

Ces principes étant posés, examinons tous les corps de la nature ou des laboratoires, et nous trouverons facilement qu'une foule d'entre eux possèdent à la fois ce genre d'hémiédrie et la propriété rotatoire moléculaire, et que tous les autres ne nous offrent ni l'un ni l'autre de ces caractères.

J'avais donc raison de le dire : La conséquence légitime et forcée de notre premier entretien peut s'exprimer de cette manière :

Tous les corps (j'emploie ici cette expression dans le langage chimique) se partagent en deux grandes classes, les corps à image superposable, les corps à image non superposable ; les corps à arrangements d'atomes dissymétriques, ceux à arrangements d'atomes homéoédriques.

III.

Ici nous rencontrons un fait qui mériterait bien de fixer l'attention, lors même qu'on l'envisagerait seul et isolé de l'ensemble des considérations qui vont suivre. Le voici :

Tous les produits artificiels des laboratoires et toutes les espèces minérales sont à image superposable. Au contraire la plupart des produits organiques naturels (je pourrais même dire tous, si je n'avais à nommer que

ceux qui jouent un rôle essentiel dans les phénomènes de la vie végétale et animale), tous les produits essentiels de la vie sont dissymétriques et de cette dissymétrie qui fait que leur image ne peut leur être superposée.

Avant d'aller plus loin je veux écarter quelques objections qui ne manqueraient pas de s'offrir à votre esprit.

IV.

Le quartz, direz-vous d'abord ? Nous avons vu dans la dernière leçon que le quartz possédait les deux caractères de la dissymétrie, l'hémiédrie dans la forme, observée par Haüy, et le phénomène rotatoire, découvert par Arago ! Néanmoins toute dissymétrie *moléculaire* est absente dans le quartz. Pour le comprendre, entrons un peu plus avant dans l'intelligence des phénomènes qui nous occupent. Nous y trouverons en outre l'explication des analogies et des différences déjà signalées précédemment entre le quartz et les produits organiques naturels.

Permettez-moi de représenter grossièrement, quoique au fond avec justesse, la structure du quartz et celle des produits organiques naturels. Imaginez un escalier tournant dont les marches seraient des cubes, ou tout autre objet à image superposable. Détruisez l'escalier, et la dissymétrie aura disparu. La dissymétrie de l'escalier n'était que le résultat du mode d'assemblage de ses marches élémentaires. Tel est le quartz. Le cristal de quartz, c'est l'escalier tout construit. Il est hémiédrique. Il agit à ce titre sur la lumière polarisée. Mais le cristal est-il dissous, fondu, détruit dans sa structure physique d'une manière quelconque, sa dissymétrie se trouve supprimée et avec elle toute action sur

la lumière polarisée, comme il arriverait, par exemple, pour une dissolution d'alun, liqueur formée de molécules à structure cubique distribuées sans ordre.

Imaginez, au contraire, le même escalier tournant formé de tétraèdres irréguliers pour marches. Détruisez l'escalier, et la dissymétrie existera encore, parce que vous aurez affaire à un ensemble de tétraèdres. Ils pourront avoir des positions quelconques, mais chacun d'eux n'en aura pas moins une dissymétrie propre. Tels sont les corps organiques où toutes les molécules ont une dissymétrie propre qui se traduit dans la forme du cristal. Lorsque le cristal est détruit par la dissolution, il en résulte une liqueur active pour la lumière polarisée, parce qu'elle est formée de molécules, pêle-mêle, il est vrai, mais ayant chacune une dissymétrie de même sens, si non de même intensité dans toutes les directions.

V.

Le quartz n'est donc pas moléculairement dissymétrique, et quant à présent nous n'avons aucun exemple de minéral qui possède la dissymétrie moléculaire. J'ai dit qu'il fallait étendre cette proposition aux composés artificiels des laboratoires. Ici encore on pourrait avoir quelques scrupules. On pourrait objecter, par exemple, que le camphre naturel qui est dissymétrique, donne artificiellement de l'acide camphorique également dissymétrique ; que l'acide aspartique provenant de l'asparagine par une réaction de laboratoire est dissymétrique à la manière de l'asparagine, et je pourrais citer bien d'autres exemples pareils. Mais il ne sera douteux pour personne que les acides camphorique et aspartique doivent au camphre et à l'asparagine leur dissymétrie propre. Celle-ci

existait dans les produits mères, et elle s'est transportée, modifiée plus ou moins par substitution, de ces produits mères à leurs dérivés. On ne saurait même en général assigner de meilleures preuves de la conservation du type primitif dans une série de produits liés entre eux par une origine commune, que la permanence de la propriété optique.

Lorsque j'affirme qu'aucune substance artificielle n'a encore offert la dissymétrie moléculaire, j'entends parler des substances artificielles proprement dites, formées de toutes pièces avec des éléments minéraux ou provenant de corps non dissymétriques. Exemple : L'alcool n'est pas dissymétrique. Sa molécule, si nous pouvions l'isoler et l'étudier, placée devant une glace, offrirait une image qui lui serait superposable. Or, pas un dérivé de l'alcool n'est dissymétrique. Je pourrais à l'infini multiplier les exemples de cette nature. — Il y a plus : prenez un corps dissymétrique, quel qu'il soit, et si vous le soumettez à des réactions chimiques quelque peu énergiques, vous pouvez être assuré de voir disparaître la dissymétrie du groupe primitif. Ainsi, l'acide tartrique est dissymétrique. L'acide pyrotartrique ne l'est plus. L'acide malique est dissymétrique. Les acides maléique, paramaléique de M. Pelouze ne le sont plus. La gomme est dissymétrique, l'acide mucique ne l'est pas.

Les produits artificiels n'ont donc aucune dissymétrie moléculaire; et je ne saurais indiquer l'existence d'une séparation plus profonde entre les produits nés sous l'influence de la vie et tous les autres. Insistons un peu, parce que vous verrez dans la suite de cette leçon se dégager de plus en plus le côté physiologique de ces études. Passons en revue les principales classes des produits organiques naturels :

Cellulose, féculs, gommes, sucres,... acides tar-

trique, malique, quinique, tannique,... morphine, codéine, quinine, strychnine, brucine,... essences de térébenthine, de citron,... albumine, fibrine, gélatine. Tous ces principes immédiats sont moléculairement dissymétriques. Toutes ces matières ont le pouvoir rotatoire à l'état de dissolution; caractère nécessaire et suffisant pour établir leur dissymétrie, lors même que, par l'absence de la cristallisation possible, l'hémiédrie ferait défaut pour la reconnaissance de cette propriété.

Dans cette énumération figurent toutes les substances les plus essentielles de l'organisme végétal et animal.

Il y a beaucoup de substances naturelles qui ne sont pas dissymétriques. Mais sont-elles naturelles au même titre que les autres? Ne faut-il pas voir dans des corps tels que l'acide oxalique, l'hydrure de salicyle, l'acide fumarique.... des dérivés des substances naturelles proprement dites, formés par des actions analogues à celles des laboratoires. Ces produits me paraissent être dans l'organisme végétal ce que l'urée, l'acide urique, la créatine, le glyocolle.... sont dans l'organisme animal, des excréments plutôt que des sécrétions, si je puis ainsi parler. Il serait très-intéressant de suivre ce point de vue expérimentalement.

Ajoutons à cela que beaucoup de corps non dissymétriques en apparence pourraient être des *paratartriques*. Il manque encore un mot à la langue chimique pour exprimer le fait d'une double dissymétrie moléculaire cachée par la neutralisation de deux dissymétries inverses, dont les effets physiques et géométriques se compensent rigoureusement.

La double proposition à laquelle nous venons d'être conduits sur la dissymétrie habituelle des principes immédiats organiques, et sur l'absence de ce caractère dans tous les produits de la nature morte va nous

permettre d'agrandir et de préciser davantage notre manière de voir au sujet de cette remarquable propriété moléculaire.

VI.

En 1850, M. Dessaignes, dont tous les chimistes connaissent l'ingénieuse habileté, annonça à l'académie qu'il était parvenu à transformer le bimalate d'ammoniaque en acide aspartique. C'était un progrès qui venait confirmer les résultats importants que M. Piria avait obtenus quelques années auparavant. M. Piria avait réussi à transformer l'asparagine et l'acide aspartique en acide malique. M. Dessaignes, à son tour, montrait qu'inversement on pouvait revenir de l'acide malique à l'acide aspartique.

Jusque-là rien que de très-naturel dans l'observation de M. Dessaignes, même au point de vue optique. Car de mon côté j'avais reconnu que l'asparagine, l'acide aspartique et l'acide malique étaient actifs sur la lumière polarisée. Le passage chimique de l'un de ces corps aux autres n'avait rien qui pût surprendre.

Quelques mois plus tard M. Dessaignes fit un pas de plus. Il annonça que non-seulement le bimalate d'ammoniaque, mais aussi les fumarate et maléate d'ammoniaque avaient également la propriété de se transformer par la chaleur en acide aspartique.

Ici je voyais une impossibilité; ou, si la chose était telle que l'avait M. Dessaignes, cet habile chimiste avait fait une découverte dont il ne se doutait pas. En effet, j'avais observé que les acides fumarique, maléique et tous leurs sels étaient sans action sur la lumière polarisée. Si donc M. Dessaignes avait réussi à transformer leurs sels d'ammoniaque en acide aspartique, il aurait réalisé pour la première fois la production d'un

corps dissymétrique à l'aide de composés qui ne le sont pas.

Mais il me paraissait plus raisonnable de croire que l'acide aspartique de M. Dessaignes différait de l'acide aspartique naturel notamment par l'absence de la propriété rotatoire moléculaire. M. Dessaignes, il est vrai, avait comparé avec soin les propriétés de l'acide artificiel avec celles de l'acide naturel, et il les avait, disait-il, trouvées identiques. Mieux que personne, par l'exemple de M. Mitscherlich, dont j'ai parlé dans la dernière séance, je savais combien ces constatations d'identités d'espèces chimiques étaient choses délicates, dans des études où la plus grande similitude de propriétés cache souvent de profondes différences. Je n'hésitai donc pas à croire que le fait nouveau annoncé par M. Dessaignes avait besoin de confirmation.

J'attachais tant d'importance à éclaircir cette question et dans la prévision même des résultats que je vais avoir l'honneur de vous exposer, que je fis immédiatement le voyage de Vendôme, où je rendis compte de mes préoccupations à M. Dessaignes, qui s'empressa de me remettre un échantillon de son acide aspartique. Dès mon retour à Paris, je reconnus, en effet, que l'acide de M. Dessaignes n'était qu'un isomère de l'acide aspartique naturel, c'est-à-dire de l'acide dérivé de l'asparagine, et il en différait, comme je l'avais prévu, par la propriété rotatoire, tout à fait absente dans l'acide artificiel, non douteuse dans l'acide naturel. Mais toutes les autres propriétés physiques et chimiques offraient les plus grandes analogies, si grandes que M. Dessaignes, qu'aucune idée préconçue ne mettait en garde, avait conclu à l'identité réelle des deux substances.

Ce qui me séduisait le plus dans l'examen du nouveau composé (qui par lui-même n'offre pas de combinaisons cristallisables bien remarquables), c'était sa

transformation en acide malique. On sait en effet que M. Piria, je viens de le rappeler tout à l'heure, a donné depuis longtemps le moyen de passer de l'asparagine et de l'acide aspartique à l'acide malique, et je m'étais assuré par les épreuves les plus précises que cet acide de malique était identique avec celui du sorbier, des pommes, du raisin, et du tabac.

J'appliquai donc à l'acide nouveau le mode d'action trouvé par M. Piria, et je le transformai effectivement en un acide malique nouveau très-semblable à l'acide naturel, si voisin de ce dernier qu'un chimiste aurait bien de la peine à les distinguer, même étant prévenu de leur dissemblance réelle; seulement, cet acide malique n'avait aucune action sur la lumière polarisée, et il en était ainsi de toutes ses combinaisons salines.

Il y a certains dérivés de ces deux acides maliques dont la comparaison ne manifeste pas très-bien la véritable dépendance mutuelle d'arrangements moléculaires de ces curieux isomères, mais il en est d'autres où elle se montre dans tout son jour. Considérons, par exemple, le bimalate de chaux ordinaire actif et le bimalate correspondant inactif. Leur composition chimique est exactement la même, et leurs formes cristallines sont parcellées, avec cette différence que la forme de l'actif porte quatre petites faces hémiedriques toujours absentes dans la forme de l'inactif. D'où il résulte que, placée devant une glace, l'image de l'actif ne peut lui être superposée, tandis que l'image de l'inactif est absolument identique et superposable à la réalité qui la donne. Mais quoi qu'il en soit pour tout ce qui n'est pas faces hémiedriques, il y a ressemblance parfaite des deux formes.

Qui pourrait douter, d'après cela, des rapports d'arrangements moléculaires de ces deux sels. N'est-il pas évident que nous avons ici affaire à un acide malique

identique au naturel, sauf la simple suppression de sa dissymétrie moléculaire ?

C'est l'acide malique naturel détordu, si je puis m'exprimer ainsi. L'acide naturel est-il un escalier tournant pour l'arrangement de ses atomes, celui-ci est le même escalier formé des mêmes marches, mais droit au lieu d'être en spirale.

On pourrait se demander si le nouvel acide malique n'est pas le paratartrique de la série, c'est-à-dire la combinaison de l'acide malique droit et de l'acide malique gauche. Cela est bien peu probable, car alors non-seulement avec un corps inactif on aurait fait un corps actif, on en aurait fait deux, un droit et un gauche.

D'ailleurs j'ai reconnu que de même qu'il existe un acide malique inactif, non dissymétrique, il y a également un acide tartrique inactif non dissymétrique très-différent de l'acide paratartrique et qui ne peut se résoudre en acide tartrique droit et en acide tartrique gauche. Il n'est pas possible ici de douter que l'on a bien affaire à l'acide tartrique droit ou gauche rendu non dissymétrique.

J'ai également découvert l'alcool amylique inactif qui donne lieu à toute une série de produits inactifs correspondant à la série de l'alcool amylique actif.

Nous voilà, grâce à la découverte des corps inactifs, en possession d'une idée féconde : une substance est dissymétrique, droite ou gauche ; par certains artifices de transformations isomériques qu'il faudra rechercher et découvrir pour chaque cas particulier, elle peut perdre sa dissymétrie moléculaire, se détordre, pour employer une image grossière, et affecter dans l'arrangement de ses atomes une disposition à image superposable. De telle manière que chaque substance dissymétrique offre quatre variétés, ou mieux quatre sous-espèces distinctes : le corps droit, le corps gauche, la combi-

naison du droit et du gauche, et le corps qui n'est ni droit ni gauche, ni formé par la combinaison du droit et du gauche.

VII.

Cette conclusion générale des études qui précèdent éclaire d'un jour nouveau nos idées de mécanique moléculaire. Nous y voyons que si les produits naturels organisés sous l'influence de la vie végétale sont ordinairement dissymétriques, contrairement à ce que nous offrent les produits minéraux et artificiels, cette disposition des particules élémentaires n'est pas une condition de l'existence de la molécule, que le groupe organique tordu peut se détordre et prendre alors le caractère général des substances artificielles ou minérales. Par contre, il me paraît logique de regarder ces dernières comme susceptibles de présenter un arrangement dissymétrique de leurs atomes à la manière des produits naturels. Les conditions de leur production sont à découvrir.

En dernière analyse, et pour résumer ce qui précède, les groupes d'atomes élémentaires qui constituent la matière composée, peuvent revêtir deux états distincts, correspondant aux deux types généraux dans lesquels on peut faire rentrer tout objet matériel. La forme du groupe est à image superposable ou à image non superposable; mais ce dernier type est double parce que son inverse peut exister au même titre que lui. Il faut y ajouter le cas de l'association de ces deux types inverses qui rappelle l'union par paires des membres identiques et non superposables des animaux supérieurs. De telle sorte qu'il y a en réalité pour les groupes d'atomes qui constituent la matière, quatre dispositions remarquables. Tous nos efforts doivent tendre à les produire pour chaque espèce particulière.

Il y a dans presque toutes ces considérations une telle rigueur qu'il est comme impossible de les révoquer en doute.

Ainsi comment se refuser à admettre qu'un corps droit a son gauche possible, connaissant comme nous la connaissons la signification du caractère droit ou gauche? Ce serait douter qu'un tétraèdre irrégulier a son inverse, qu'une hélice d'extrorsum a son inverse sinistrorsum, qu'une main a sa gauche possible.

Et dès lors si l'influence mystérieuse à laquelle est due la dissymétrie des produits naturels venait à changer de sens ou de direction, les éléments constitutifs de tous les êtres vivants prendraient une dissymétrie inverse. Peut-être un monde nouveau s'offrirait à nous. Qui pourrait prévoir l'organisation des êtres vivants, si la cellulose de droite qu'elle est devenait gauche, si l'albumine du sang de gauche devenait droite? Il y a là des mystères qui préparent à l'avenir d'immenses travaux et appellent dès aujourd'hui les plus sérieuses méditations de la science.

VIII.

Seulement comme la chimie a été jusqu'à présent impuissante à préparer des corps dissymétriques, on pourrait craindre d'ignorer toujours le mode de production des corps inverses des substances organiques naturelles. Heureusement cette crainte est exagérée. J'ai reconnu en effet que, par des procédés chimiques ordinaires, tels que l'action de la chaleur, on pouvait passer d'un corps droit à son gauche et inversement. Ainsi en chauffant l'acide tartrique droit dans certaines conditions déterminées qu'il serait trop long de spécifier ici, il se transforme en acide tartrique gauche ou mieux en acide paratartrique. Et inversement dans

les mêmes conditions, exactement, l'acide tartrique gauche devient droit.

Voilà dix à douze grammes d'acide tartrique gauche tout à fait pur, qui ont été obtenus de cette manière. Leur préparation m'a coûté bien des peines. Mais, M. Biot désirait d'une manière toute particulière étudier les caractères de dispersion de cet acide tartrique gauche si remarquable par son origine. Il a voulu faire lui-même les frais de l'opération, fort dispendieuse, car la transformation repose sur l'emploi du tartrate de cinchonine ou de quinine, et la base est perdue parce que le tartrate doit être chauffé à une température qui la détruit.

J'ai préparé par ce procédé assez d'acide paratartrique pour pouvoir en retirer douze grammes d'acide tartrique gauche qui a offert, en sens inverse, rigoureusement les mêmes caractères optiques que l'acide tartrique.

On devra toujours considérer comme un grand progrès de la chimie organique, toute transformation analogue d'un corps naturel dissymétrique en son inverse.

IX.

J'ai fait allusion en terminant notre première conférence à des observations auxquelles il est temps que nous donnions toute l'attention qu'elles méritent. Ces observations sont relatives à la comparaison des propriétés physiques et chimiques des isomères droits et gauches correspondants. J'ai insisté déjà sur l'identité parfaite de toutes leurs propriétés, en exceptant toutefois l'inversion de leurs formes cristallines et l'opposition de sens de leurs déviations optiques. Aspect physique, éclat des cristaux, solubilité, poids spécifique, simple ou double réfraction, tout y est, non pas

seulement pareil, semblable, très-voisin, mais identique, dans l'acception la plus rigoureuse du mot.

Cette identité est d'autant plus remarquable, que nous allons la voir remplacée par une opposition générale et considérable des propriétés de ces mêmes substances, lorsqu'elles se trouvent dans les conditions particulières que je vais indiquer.

Nous avons reconnu qu'il fallait distribuer tous les composés chimiques artificiels ou naturels, minéraux ou organiques, en deux grandes classes : les composés à image superposable non dissymétriques, et les composés à image non superposable dissymétriques.

Cela posé, l'identité de propriétés dont je viens de parler pour les deux acides tartriques et leurs dérivés similaires, existe constamment avec les caractères absolus que j'ai rappelés, toutes les fois qu'on place ces substances en présence d'un composé quelconque de la classe des corps à image superposable, tels que la potasse, la soude, l'ammoniaque, la chaux, la baryte, l'aniline, ... l'alcool, les éthers..., en un mot, de tous les composés, quels qu'ils soient, non dissymétriques, non hémédriques de formes, sans action sur la lumière polarisée.

Vient-on à les soumettre, au contraire, aux produits de la seconde classe à image non superposable, l'asparagine, la quinine, la strychnine, la brucine, l'albumine, le sucre, etc.... etc.... corps dissymétriques comme eux, tout change à l'instant. La solubilité n'est plus la même. S'il y a combinaison, la forme cristalline, le poids spécifique, la quantité d'eau de cristallisation, la destruction plus ou moins facile par la chaleur, tout diffère, autant que différent les corps isomères les plus éloignés.

Voilà donc que la dissymétrie moléculaire des corps s'introduit dans la chimie comme un modificateur

puissant des affinités chimiques. Vis-à-vis des deux acides tartriques, la quinine ne se comporte pas comme la potasse, uniquement parce qu'elle est dissymétrique et que la potasse ne l'est pas. La dissymétrie moléculaire s'offre dès lors comme une propriété capable à elle seule, en tant que dissymétrie, de modifier les affinités chimiques. Je ne crois pas qu'aucune découverte ait été encore aussi loin dans la partie mécanique du problème des combinaisons.

Essayons de nous représenter la cause de ces identités et de ces dissemblances. Que l'on suppose une hélice d'extrorsum et une hélice sinistrorsum pénétrant séparément deux blocs de bois identiques et à filets droits. Toutes les conditions mécaniques des deux systèmes seront les mêmes. Il n'en sera plus ainsi du moment où ces mêmes hélices seront associées à des blocs contournés eux mêmes en hélices de mêmes sens ou de sens opposés.

X.

Voici une application très-intéressante des faits que je viens d'exposer.

En voyant les acides tartriques droit et gauche engagés dans des combinaisons devenues aussi dissemblables par le fait seul du pouvoir rotatoire de la base, il y avait lieu d'espérer que de cette dissemblance même résulteraient des forces chimiques capables de balancer l'affinité mutuelle de ces deux acides, et par suite un moyen chimique de dissocier les deux éléments de l'acide paratartrique. J'ai cherché longtemps sans réussir; mais j'y suis arrivé à l'aide de deux bases nouvelles isomères de la quinine et de la cinchonine, et que j'obtiens très-facilement, sans la moindre perte, à l'aide de ces dernières : la quinicine et la cinchonidine.

Je prépare le paratartrate de cinchonidine en neutralisant la base, puis ajoutant autant d'acide qu'il en a fallu pour la neutralisation; je fais cristalliser, et les premières cristallisations sont formées de tartrate gauche de cinchonidine parfaitement pur. Tout le tartrate droit reste dans la liqueur, parce qu'il est plus soluble. Puis il finit par cristalliser lui-même et sous un aspect différent, parce qu'il n'a pas la même forme cristalline que le droit. On croirait avoir affaire à la cristallisation de deux sels très-distincts, d'inégale solubilité.

XI.

Mais la dissemblance des propriétés des corps droits et gauches correspondants lorsqu'on les soumet à des forces dissymétriques, me paraît offrir un intérêt de premier ordre par les idées qu'elle nous suggère sur la cause mystérieuse qui préside à la disposition dissymétrique des atomes dans les substances organiques naturelles. Pourquoi cette dissymétrie? Pourquoi même telle dissymétrie plutôt que son inverse?

Reportez-vous avec moi par la pensée à l'époque où, ayant reconnu l'identité absolue des propriétés physiques et chimiques des corps droits et gauches correspondants, je n'avais aucune idée, pas même le soupçon de différences possibles entre ces corps. C'est en effet à plusieurs années de distance que j'ai reconnu ces identités et ces différences.

Il m'était alors impossible de comprendre comment la nature pouvait faire un corps droit sans faire en même temps le corps gauche. Car les mêmes forces qui sont en jeu au moment de l'élaboration de la molécule d'acide tartrique droit, devaient, ce semble, donner la molécule gauche, et il n'y aurait eu que des *paratartriques*.

Pourquoi même des droits ou des gauches ? Pourquoi pas seulement des non-dissymétriques, des substances de l'ordre de celles de la nature morte ?

Il y a évidemment des causes à ces curieuses manifestations du jeu des forces moléculaires. Les indiquer d'une manière précise serait assurément chose bien difficile. Mais je ne crois pas me tromper en disant que nous connaissons un de leurs caractères essentiels. N'est-il pas nécessaire et suffisant d'admettre qu'au moment de l'élaboration dans l'organisme végétal des principes immédiats, une force dissymétrique est présente ? Car nous venons de voir qu'il n'y avait qu'un seul cas où les molécules droites différeraient de leurs gauches, le cas où elles sont soumises à des actions d'un ordre dissymétrique.

Ces actions dissymétriques, placées peut-être sous des influences cosmiques, résident-elles dans la lumière, dans l'électricité, dans le magnétisme, dans la chaleur ? Seraient-elles en relation avec le mouvement de la terre, avec les courants électriques par lesquels les physiiciens expliquent les pôles magnétiques terrestres ? Il n'est pas même possible aujourd'hui d'émettre à cet égard les moindres conjectures.

Mais je regarde comme nécessaire la conclusion de l'existence de forces dissymétriques au moment de l'élaboration des produits organiques naturels, forces qui seraient absentes ou sans effet dans les réactions de nos laboratoires, soit à cause de la brusque action de ces phénomènes, soit pour toute autre circonstance inconnue.

XII.

Nous arrivons enfin à une dernière expérience dont l'intérêt ne le cède à aucune de celles qui précèdent,

par la preuve qu'elle nous donnera manifestement de de l'influence de la dissymétrie dans les phénomènes de la vie. Déjà nous avons vu tout à l'heure la dissymétrie intervenir comme modificateur des affinités chimiques; mais il s'agissait de réactions purement minérales, artificielles, et l'on sait toute la prudence qu'il faut avoir dans l'application aux phénomènes de la vie des résultats des laboratoires. Aussi ai-je conservé pour moi presque toutes les vues de cette leçon jusqu'au moment où j'ai reconnu de la manière la plus certaine que la dissymétrie moléculaire s'offrait comme un modificateur des affinités chimiques, non plus dans les réactions de la nature morte, mais dans celles de l'ordre physiologique, dans les fermentations.

Voici le phénomène remarquable auquel je fais allusion.

On savait depuis longtemps, par l'observation d'un fabricant de produits chimiques d'Allemagne, que le tartrate de chaux impur des fabriques, souillé de matières organiques, et abandonné sous l'eau en été, peut fermenter et donner divers produits.

Cela posé, j'ai mis en fermentation le tartrate ordinaire droit d'ammoniaque de la manière suivante : je prends le sel très-pur, cristallisé, je le dissous, en ajoutant à la liqueur une dissolution très-limpide de matières albuminoïdes. 1 gr. de matières albuminoïdes sèches suffit pour 100 gr. de tartrate. Très-souvent il arrive que la liqueur placée dans une étuve fermente spontanément. Je dis très-souvent; mais on peut ajouter que cela a toujours lieu si l'on a soin de mêler à la liqueur une quantité très-petite d'une de ces mêmes liqueurs pour lesquelles on a réussi à obtenir la fermentation spontanée.

Jusque-là rien de bien particulier, c'est un tartrate qui fermente. Le fait est connu.

Mais appliquons ce mode de fermentation au paratartrate d'ammoniaque, et dans les conditions précédentes il fermente. Il se dépose la même levûre. Tout annonce que les choses se passent absolument comme dans le cas du tartrate droit. Cependant si l'on suit la marche de l'opération à l'aide de l'appareil de polarisation, on reconnaît bien vite des différences profondes entre les deux opérations. Le liquide primitivement inactif possède un pouvoir rotatoire à gauche sensible qui augmente peu à peu et atteint un maximum. Alors la fermentation est suspendue. Il n'y a plus trace d'acide droit dans la liqueur, qui évaporée et mêlée à son volume d'alcool fournit immédiatement une belle cristallisation de tartrate gauche d'ammoniaque.

Remarquons d'abord dans ce phénomène deux choses distinctes : comme dans toute fermentation proprement dite, il y a une substance qui se transforme chimiquement, et corrélativement, il y a développement d'un corps possédant les allures d'un végétal mycodermique. D'autre part, et c'est là ce qu'il importe de noter en ce moment, la levûre qui fait fermenter le sel droit respecte le sel gauche, malgré l'identité absolue des propriétés physiques et chimiques des deux tartrates droit et gauche d'ammoniaque, toutes les fois qu'on ne les soumet pas à des actions dissymétriques.

Voilà donc la dissymétrie moléculaire propre aux matières organiques intervenant dans un phénomène de l'ordre physiologique, et elle y intervient à titre de modificateur des affinités chimiques. Il n'est pas douteux le moins du monde que ce soit le genre de dissymétrie propre à l'arrangement moléculaire de l'acide tartrique gauche, qui est la cause unique, exclusive, de la différence qu'il présente avec l'acide droit, sous le rapport de sa fermentation.

Et ainsi se trouve introduite dans les considérations

et les études physiologiques l'idée de l'influence de la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels, de ce grand caractère qui établit peut-être la seule ligne de démarcation bien tranchée que l'on puisse placer aujourd'hui entre la chimie de la nature morte et la chimie de la nature vivante.

XIII.

Tels sont, Messieurs, dans leur ensemble les travaux dont j'ai été chargé de vous entretenir.

Vous avez compris, chemin faisant, pourquoi j'ai intitulé mon exposition : *De la Dissymétrie moléculaire dans les produits organiques naturels*. C'est en effet la théorie de la dissymétrie moléculaire que nous venons d'établir, l'un des chapitres les plus élevés de la science, complètement imprévu, et qui ouvre à la physiologie des horizons tout nouveaux, éloignés, mais certains.

Je porte ce jugement sur les résultats de mes propres recherches sans qu'il se mêle à l'expression de ma pensée aucune satisfaction d'amour-propre d'auteur. A Dieu ne plaise qu'il y ait jamais dans cette chaire de personnalités possibles ! Ce sont comme des pages de l'histoire de la chimie que nous écrirons successivement avec le sentiment de dignité qu'inspire toujours l'amour vrai de la science.

HISTOIRE
DES
RADICAUX ORGANIQUES

PAR
M. AUGUSTE CAHOURS

LEÇON PROFESSÉE A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS
LE 30 MARS 1860



MESSIEURS,

Je me propose de vous exposer sommairement dans cette leçon l'*histoire des radicaux organiques*, dont l'étude, qui remonte à trente ans à peine, a produit des résultats si féconds et concouru si puissamment au développement de la chimie organique.

On donne le nom de radicaux à des êtres particuliers dont la nature complexe peut être mise en évidence à l'aide de forces physiques ou par l'intervention des réactifs, mais qui, bien que formés de plusieurs éléments, présentent les caractères des corps simples et remplissent des fonctions exactement semblables. Ce sont, en un mot, des composés qui possèdent la propriété de former avec les corps simples des combinaisons entièrement analogues à celles que produisent ces derniers par leur union mutuelle.

Parmi les radicaux il en est que l'on connaît à l'état d'isolement, que l'on peut manier, que l'on peut engager dans des combinaisons et en faire sortir sous les influences qui nous permettent de former et de défaire les combinaisons chimiques les plus variées, tels sont le cyanogène, le cacodyle, le stibéthyle, etc.; mais le plus grand nombre, il faut l'avouer, n'ont à cette heure qu'une existence purement hypothétique. Au nombre de ces derniers figurent le méthyle, l'éthyle, l'acétyle, le benzoïle, l'ammonium, etc.

En groupant les différents composés organiques en familles ou séries déterminées dont chacune renferme un noyau fixe ou radical, sorte de pivot autour duquel tournent tous les corps du groupe, on a considérablement simplifié leur étude au point de vue de l'enseignement en la rendant tout à la fois plus profitable et plus philosophique. C'est ainsi que dans l'alcool retiré du vin, l'éther des pharmacies et les divers éthers composés, les chimistes ont admis l'existence d'un groupement fixe



analogue au potassium, encore bien qu'on n'ait pu jusqu'à présent isoler de produit présentant cette composition qui soit susceptible de reproduire l'éther ordinaire par son union directe avec l'oxygène, ou d'engendrer de l'éther chlorhydrique en se combinant avec le chlore. En faisant agir le zinc sur l'éther iodhydrique en vases clos à la température de 140° à 150° , M. Frankland a bien séparé l'iode à l'état d'iodure métallique, il a bien pu recueillir un gaz composé, formé de

4 éq. de carbone + 5 éq. d'hydrogène.

Mais celui-ci, dont il est nécessaire de doubler la formule pour mettre son équivalent en harmonie avec ceux de tous les composés bien définis, quoique nous offrant en réalité la composition du produit désigné sous le nom d'éthyle, ne présente aucun des caractères que doit posséder un radical.

Le met-on, en effet, en présence du chlore, loin de reproduire l'éther chlorhydrique comme on devait s'y attendre, il fournit, ainsi qu'on l'observe à l'égard des divers composés hydrogénés, un produit dérivé par substitution. L'oxygène, dans quelque condition qu'on

le fasse intervenir, n'opère pas davantage sa conversion en éther ordinaire. J'en dirai tout autant du produit qu'on obtient en traitant la benzoïne par le chlore, composé que Laurent considérait comme le radical des combinaisons benzoïques, comme le véritable benzoïle, ainsi que de cet autre isomère dont on a signalé la formation dans la distillation sèche du benzoate de cuivre.

Si donc on étudie d'une manière attentive ces groupements si divers qu'on a considérés comme des radicaux, on ne tarde pas à reconnaître qu'il n'en est qu'un bien petit nombre qui satisfassent aux conditions que doivent remplir de semblables produits, savoir : d'engendrer par leur union avec certains corps simples des composés nettement définis, desquels on puisse ensuite les faire ressortir parfaitement intacts. Si l'on voit certains groupements qu'on suppose constituer le noyau d'une substance donnée, passer dans les nombreux composés qu'elle est susceptible de former ou dans les divers dérivés que le contact des réactifs peut y faire naître, cela ne suffit pas évidemment pour les ranger dans ce groupe de corps ; tels sont l'éthyle, le benzoïle, etc., dont nous avons parlé précédemment. Certes, l'étude de tous ces corps est on ne peut plus instructive, et l'on ne peut nier que ce ne soit à l'examen approfondi de ces questions que la chimie organique ne soit redevable des pas immenses qu'elle a faits dans ces dernières années, tant les observateurs ont multiplié les expériences pour les élucider : néanmoins, il me paraît plus convenable, dans l'état actuel de la science, de ne considérer comme radicaux que ces êtres singuliers qui, pris à l'état de liberté, fonctionnent à la manière des corps simples.

Tel groupement défini ne nous apparaît d'ailleurs le plus souvent comme un radical que suivant le point

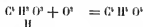
de vue particulier auquel nous nous plaçons, ou suivant les métamorphoses qu'a déterminées le réactif que nous faisons intervenir. C'est ainsi que si nous considérons la formation de l'acide acétique par l'oxydation de l'alcool, ou mieux, de l'aldéhyde, nous sommes conduits à regarder ce produit comme l'oxyde d'un radical ternaire que nous désignons sous le nom d'acétyle, tandis que si nous nous basons sur la décomposition que ce même acide éprouve de la part des bases alcalines à des températures élevées, ou sur le dédoublement qu'en opère l'électrolyse, on est amené tout naturellement à le faire dériver de l'action réciproque de l'acide carbonique et du groupement C^2H^3 , qui n'est autre que le gaz des marais. On pourra dès lors exprimer la constitution de l'acide acétique à l'aide des formules



qui toutes deux satisfont à des réactions nettement définies.

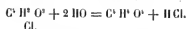
On sait en effet aujourd'hui qu'on peut engendrer indifféremment l'acide acétique, soit par l'oxydation directe de l'aldéhyde ou la décomposition du chlorure d'acétyle par l'eau, soit par le contact de l'acide carbonique avec le *kaliméthyle* ou le *natriméthyle*.

C'est ce qu'expriment les équations



Aldéhyde.

Ac. acétique.



Cl.

Chlorure d'acétyle.

Ac. acétique.



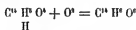
Natriméthyle.

Acétate de soude.

Il en serait de même de tous les acides du groupe acétique.

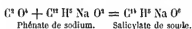
Or, quelle que soit la constitution véritable de ces différents acides, ce que nous ignorons complètement dans l'état actuel de la science, il n'en demeure pas moins acquis, en raison des analogies étroites qui relient ces corps les uns aux autres, que si l'on venait à découvrir la constitution réelle de l'un d'eux, on connaîtrait facilement celle des autres, et qu'il y a par conséquent un très-grand avantage à les ranger dans une même série, l'étude de tous se déduisant de celle d'un seul.

J'en dirai tout autant à l'égard de l'acide salicylique et de ses homologues, cet acide pouvant en effet s'obtenir tout aussi bien par l'oxydation de l'huile de spiræa que par l'action de l'acide carbonique sur le phénate de sodium. En effet, on a



H

Huile de spiræa. Ac. salicylique.



Phénate de sodium. Salicylate de soude.

Au lieu donc de regarder l'aldéhyde et l'huile de spiræa comme des hydrures de radicaux ternaires, acétyle et salicyle, que nous n'avons pu saisir, et, par suite, les acides acétique et salicylique comme des oxydes de ces radicaux, n'est-il pas bien plus simple de les considérer, avec M. Dumas, comme des types dans lesquels on peut, à l'aide de doubles décompositions, effectuer une série de substitutions régulières, sans en rompre l'équilibre, sans en modifier le groupement mécanique. On se trouve ramené de la sorte aux compositions équivalentes de M. Chevreul, qui, ne préjugant rien, permettent à l'observateur de tenter telle

réaction qui lui paraît réalisable au point de vue qu'il considère; ces compositions équivalentes présentant en outre ce grand avantage de nous offrir un contrôle pour vérifier nos analyses ou de nous permettre de saisir des relations qui sans elles seraient demeurées inaperçues.

Nous réserverons donc exclusivement ici le nom de radicaux à des êtres composés qui, pris à l'état de liberté, tels que le cyanogène, le cacodyle, le stibéthyle et ses analogues, etc., possèdent les caractères de véritables êtres simples jouant tantôt le rôle d'élément électro-négatif ou comburant, tantôt celui d'élément électro-positif ou combustible.

Ce sont les seuls que je me propose d'examiner dans cette leçon, non que je pense qu'on ne puisse isoler un jour quelques-uns de ces êtres hypothétiques, mais parce qu'il me paraît plus convenable de ne considérer que ceux qu'il a été possible d'obtenir à l'état de liberté.

Ceci posé, je vais m'efforcer de vous démontrer quelle idée simple je me fais du rôle de ces curieux produits, quelque singulier qu'il puisse paraître au premier abord, et qui me semble découler tout naturellement de la loi des combinaisons chimiques.

Met-on en présence deux éléments, doués d'une affinité mutuelle plus ou moins considérable, ils seront évidemment attirés l'un vers l'autre, et donneront naissance aux composés les plus divers, en manifestant certains phénomènes physiques, tels que : développement d'électricité, de chaleur, et quelquefois de lumière, dont l'intensité dépendra de leur degré d'affinité. Quoi qu'il en soit, ces corps sont incapables de s'unir dans toutes les proportions imaginables, et l'expérience de chaque jour nous démontre de la façon la plus

évidente que dans ce contact, quelque variées que soient les circonstances qu'on fasse intervenir, ils ne pourront jamais former qu'un nombre très-limité de combinaisons. Les affinités qui sollicitent ces corps sont-elles très-énergiques, ils formeront tout au plus deux ou trois composés, le plus souvent un seul, et ceux-ci présenteront toujours une grande résistance à la décomposition. La manière dont l'hydrogène et les métaux alcalins se comportent avec le chlore ; les produits qui résultent du contact du charbon du bore du silicium, etc., avec l'oxygène à des températures élevées, le démontrent suffisamment. Les corps mis en présence ont-ils au contraire peu de tendance à s'unir, ils formeront des composés nombreux, mais toujours très-instables. Il nous suffira de rappeler, pour nous faire comprendre, l'histoire des combinaisons oxygénées du chlore.

En tout cas, quel que soit le nombre de composés que deux corps simples soient susceptibles de former par leur union mutuelle, il en est toujours un qui présentera plus de stabilité que les autres, et vers lequel ils convergeront tous.

Mais cette stabilité plus ou moins grande de tel groupement n'est évidemment relative qu'aux circonstances toutes spéciales dans lesquelles s'accomplira sa formation. Dès lors, toutes les fois qu'on placera dans des conditions bien déterminées les différents composés que deux corps ont engendrés par leur union mutuelle, ceux-ci seront constamment ramenés à cette forme particulière qui seule est possible dans ces conditions. Chacun sait, par exemple, que de toutes les combinaisons que le phosphore est susceptible de former avec l'oxygène, la plus stable est l'acide phosphorique. Sous des influences spéciales, on peut bien unir le phosphore à d'autres proportions de ce gaz, mais ces

divers composés convergeront tous vers ce groupement sous l'influence de températures élevées. Opère-t-on en présence de l'oxygène libre, il y aura fixation d'une certaine quantité de ce gaz. Opère-t-on en vases clos, il y aura séparation d'une certaine proportion de phosphore. Dans tous les cas, toutes les fois que le phosphore ne se sera pas assimilé la proportion d'oxygène nécessaire à sa transformation en acide phosphorique, on pourra toujours le ramener à cette forme, ou bien encore mettre à la place d'une portion de cet oxygène d'autres corps simples, tels que du chlore, du brome, du soufre, etc., de manière à produire les composés désignés sous les noms de chloroxyde, de bromoxyde et de sulfoxyde de phosphore qui de même que l'acide phosphorique appartiennent au groupement

Ph X⁵.

En un mot, lorsqu'on met en présence deux corps simples, susceptibles de s'unir directement dans des conditions bien déterminées, et de donner naissance à plusieurs combinaisons définies, on observe qu'il existe toujours un état de saturation qui présente un équilibre qu'il est impossible de dépasser. Tant donc que cet état d'équilibre n'est pas atteint, on peut ajouter au premier corps une nouvelle proportion du second, jusqu'à ce que la saturation soit satisfaite.

Il est certain corps qui, en s'unissant à tel autre, donne des produits très-stables qui n'étant pas arrivés au terme de la saturation, ont une tendance de combinaison tout aussi grande et quelquefois même plus énergique que les corps simples eux-mêmes. Tels sont : le carbone, le soufre et l'azote; l'oxyde de carbone, l'acide sulfureux et le bioxyde d'azote, étant susceptibles, non-seulement d'absorber de nouvelles quantités d'oxygène

avec plus de facilité que les corps simples qu'ils renferment, mais encore de s'unir au chlore, à l'iode, pour former des composés correspondant à ceux qui sont au maximum d'oxygénation. Ces groupements très-stables, qu'on peut engager dans des combinaisons définies pour les en dégager ensuite, sans qu'ils aient éprouvé la plus légère altération, ceux-là seuls qui présentent ainsi les propriétés fondamentales des corps simples méritent véritablement le nom de radicaux.

On conçoit sans peine la sensation que dut produire la découverte du cyanogène, qui, toutes les fois qu'il n'est pas altéré dans sa constitution élémentaire, nous retrace d'une manière si fidèle les propriétés les plus saillantes du chlore et de ses congénères. Or nous pouvons aujourd'hui nous rendre compte de la manière la plus nette des fonctions remarquables du cyanogène en partant des combinaisons de l'azote.

Tout composé peut être considéré comme un système moléculaire en équilibre dans lequel les atomes sont attirés les uns vers les autres en vertu d'affinités plus ou moins puissantes. Remplace-t-on un ou plusieurs atomes d'un des éléments de la combinaison par un nombre égal d'atomes d'une autre substance, on obtient de nouveaux composés qui présentent tous le même groupement mécanique que le produit primitif, mais dont l'état d'équilibre variera dans des limites très-étendues, suivant que les attractions réciproques des corps qui constituent la nouvelle substance seront plus ou moins énergiques que celles des corps primitifs. L'ammoniaque étant susceptible d'échanger tout ou partie de son hydrogène contre du chlore, du brome, de l'iode, du carbone, du cyanogène, de l'éthyle, des métaux, etc., devait former nécessairement, au moyen de ces substitutions, des composés

appartenant au même système, mais présentant les états d'équilibre les plus divers; c'est ce que l'expérience démontre de la façon la plus évidente.

C'est ainsi que ce composé, résistant à la température du rouge sombre, on comprend parfaitement que le chlorure d'azote soit susceptible de se détruire instantanément, non-seulement par l'effet de températures inférieures à 100°, mais bien encore sous l'influence du plus faible ébranlement, les affinités qui sollicitent le chlore et l'azote étant incomparablement plus faibles que celles qui lient ce corps à l'hydrogène.

Si maintenant nous faisons sortir un atome du groupement primitif sans en opérer le remplacement, et si la nouvelle combinaison qui résulte de cette élimination présente une certaine stabilité, celle-ci pourra fixer de nouveau l'atome de la substance éliminée, pour reproduire le corps primitif ou bien un atome de tout autre corps simple pour engendrer des composés du même type; la combinaison formée dans ces circonstances fonctionnera dès lors comme un véritable radical. Faisons-nous passer un courant de gaz ammoniac sec sur des charbons disposés dans un tube de porcelaine dont on élève la température jusqu'au rouge, deux atomes d'hydrogène seront éliminés, deux atomes de carbone en prendront la place, et nous obtiendrons de l'acide cyanhydrique composé dont le groupement correspond à celui de l'ammoniaque, mais dont les propriétés sont notablement différentes, ce qui se conçoit sans peine, les fonctions chimiques du carbone étant très-différentes de celles de l'hydrogène.

Par sa réaction sur les oxydes de mercure ou d'argent, l'acide cyanhydrique ainsi produit donnera naissance à la formation de cyanures qui n'en différeront qu'en ce que la molécule d'hydrogène s'y trouvera remplacée par une molécule de métal, argent ou mer-

cure, mais les caractères fondamentaux seront encore évidemment les mêmes. Si maintenant nous soumettons ces cyanures à l'action de températures croissantes, il arrivera bientôt une époque où l'équilibre n'étant plus possible, nous les verrons ceux-ci se scinder en métal qui restera comme résidu dans l'appareil distillatoire, tandis que nous recueillerons un gaz dont la composition est exprimée par la formule



Ce gaz n'est autre que le cyanogène, qui, pour rentrer dans le type ammoniacal n'a qu'à *fixer* un atome de divers corps simples, jouant tantôt à leur égard le rôle d'élément électro-positif, comme dans l'acide cyanique et le chlorure de cyanogène, et tantôt le rôle d'élément électro-négatif, comme dans l'acide cyanhydrique et les cyanures. Ce cyanogène qui ne pouvait tout à l'heure exister en combinaison avec le mercure ou l'argent à la température du rouge sombre, en raison de sa faible affinité pour ces corps, est-il chauffé dans une cloche courbe avec du potassium, manifeste une vive ignition en donnant naissance au composé



appartenant comme les précédents au type



mais susceptible cette fois de résister à des températures très-élevées. Si le cyanogène simule ainsi de la manière la plus complète les caractères d'un véritable corps simple, cela tient évidemment d'une part à sa stabilité considérable, et de l'autre à sa tendance à produire des combinaisons au maximum de saturation qui sont elles-mêmes très-stables en s'assimilant une molécule de divers corps simples pour

revenir dans le type primitif d'où on l'a fait dériver. Le rôle du cyanogène, comme radical, comme corps fonctionnant à la manière d'un élément, se trouve donc expliqué de la manière la plus simple; nous verrons qu'il en est de même de différents produits connus sous le nom de radicaux.

Lorsqu'on met un corps simple, métalloïde ou métal, en présence de l'oxygène, celui-ci forme avec ce gaz, ainsi que nous l'avons vu, des combinaisons définies en nombre très-variable; remplace-t-on l'oxygène par du chlore, du brome, du soufre, etc., on engendre des composés représentés par des formules parallèles; or l'expérience nous apprend qu'en employant des procédés convenables, on peut former avec ce même corps et le méthyle, ou l'un quelconque de ses homologues, des produits dont la composition est entièrement comparable. Le méthyle ou ses homologues s'accouplent-ils aux corps électro-négatifs qui occupent le sommet de l'échelle des corps simples (oxygène, chlore, brome, iode, etc.), on obtient des composés très-stables et doués d'une neutralité parfaite. A mesure qu'on descend l'échelle et qu'on marche vers le potassium, qui en forme le dernier échelon, on obtient des produits dont l'affinité pour les corps simples qui occupent l'extrémité supérieure va en augmentant à tel point que, lorsqu'on arrive au groupe des métaux alcalins, il y a dislocation de la molécule et formation de produits très-simples et par conséquent très-stables.

Si l'on unit le méthyle avec des corps intermédiaires, on obtiendra des composés qui jouissent encore d'une grande affinité pour l'oxygène, le chlore, etc., et par suite susceptibles de former avec ces corps des combinaisons nettement définies dont la stabi-

lité sera telle qu'on pourra les en dégager complètement intacts. On engendrera de la sorte des êtres comparables au cyanogène, à moins toutefois que la proportion de méthyle ou d'éthyle qui entre dans la composition de ces produits ne représente le terme à saturation, cas auquel la molécule est, on le conçoit, entièrement inapte à contracter des combinaisons.

Lorsqu'un corps simple A forme avec un autre corps simple B plusieurs composés, dont le terme à saturation est représenté par la formule



(x étant un nombre entier toujours fort simple), l'expérience démontre qu'on peut former avec ce corps A et les divers radicaux alcooliques des composés à différents états de saturation. Tant que le nombre de molécules du radical alcoolique qui entre dans la combinaison est inférieur à x , le nouveau composé pourra s'unir à l'oxygène, au chlore, à l'iode, etc.; s'il est de plus susceptible de se séparer intact de ces combinaisons sous l'influence d'agents doués d'affinités prépondérantes pour ces corps simples, il se comportera comme un véritable radical, celui-ci pouvant absorber un nombre d'atomes d'oxygène ou de chlore d'autant plus grand que le nombre d'équivalents d'éthyle qu'il contient sera plus faible. L'expérience apprend pareillement qu'à mesure que le nombre des équivalents du radical alcoolique qui s'accouple à A va en augmentant, le composé qui en résulte est doué d'affinités de plus en plus énergiques pour l'oxygène, le chlore, etc., les composés oxygénés, d'acides ou de neutres qu'ils étaient primitivement, marchant vers l'alcalinité de la manière la plus prononcée.

L'arsenic nous offre à cet égard un exemple des plus

frappants et des plus instructifs. Ce corps tend en effet à former les deux groupements principaux



le dernier présentant le terme à saturation.

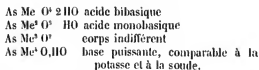
Nous pourrions donc former avec l'arsenic et le méthyle en maximum cinq composés définis, le dernier étant incapable d'engendrer de nouvelles combinaisons, puisqu'il est à saturation. Or, les expériences de M. Bunsen, de M. Landolt, de M. Baeyer, les miennes propres, démontrent qu'on peut réaliser avec l'arsenic et le méthyle les quatre composés



Si nous mettons ces divers composés en présence d'un excès d'oxygène de façon à obtenir des combinaisons à saturation, nous aurons



qui forment avec l'eau les composés suivants :



La combinaison oxygénée qui forme le terme supérieur présentant les caractères d'un acide très-énergique, on voit que le dernier possède une alcalinité telle qu'il peut rivaliser avec les bases les plus puissantes.

L'azote, à la manière de l'arsenic, est susceptible de

donner naissance à cinq groupements parfaitement définis qu'on peut formuler de la manière suivante :

Az X
 Az X¹
 Az X²
 Az X³
 Az X⁴.

On peut réaliser avec l'oxygène ces cinq groupements qui présentent le plus grand intérêt. On connaît également des composés renfermant à la fois de l'oxygène et d'autres éléments, tels sont les acides chloronitreux et chloronitrique qu'on peut obtenir par l'union directe du chlore avec le bioxyde d'azote, composés qui correspondent aux acides azoteux et hypoazotique.

Contrairement à ce qu'on observe avec l'oxygène, on n'a pu jusqu'à présent isoler qu'une seule combinaison hydrogénée définie de l'azote.

Ce composé, qui n'est autre que l'ammoniaque

Az H³,

correspond au groupement

Az X⁴.

Nous avons vu précédemment comment on peut, en partant de ce produit, donner naissance aux composés les plus divers par une série de substitutions régulières. L'ammoniaque, étant douée de propriétés basiques, engendrera par ces substitutions des bases, si l'on remplace tout ou partie de son hydrogène par des corps dont les fonctions chimiques sont analogues, tandis qu'elle produira des corps neutres et même des acides si l'on remplace cet hydrogène par des corps dont les fonctions chimiques sont opposées.

Met-on, par exemple, à la place de l'hydrogène l'un quelconque des radicaux des diverses séries alcool-

ques, le phényle ou l'un de ses homologues, etc., on obtient non-seulement des produits qui présentent le parallélisme de composition le plus complet, mais dont les caractères chimiques se confondent tellement avec ceux de l'ammoniaque, que l'histoire de ces composés si variés se déduit de celle de cette substance elle-même. Ce résultat s'explique facilement lorsqu'on songe que les fonctions chimiques de ces carbures d'hydrogène se rapprochent beaucoup de celles de l'hydrogène, mais ce qu'il y a de fort digne d'intérêt, c'est que l'alcalinité de ces composés s'accroît avec le nombre des équivalents de méthyle, d'éthyle, etc., qui se sont substitués. Cette observation devient bien plus frappante encore lorsqu'on considère les composés résultant de semblables substitutions opérées dans l'hydrogène phosphoré

Ph H³.

La triméthylphosphine Ph Me³,
et la triéthylphosphine Ph E³,

qui ne diffèrent comme on voit de ce gaz que par la substitution de 3 équivalents de méthyle ou d'éthyle à 3 équivalents d'hydrogène, jouissent en effet de la propriété de se combiner avec les divers acides, ce qu'on n'observe pas à l'égard de l'hydrogène phosphoré, qui ne s'unit qu'à l'acide iodhydrique, et dont la combinaison est tellement instable, que les plus faibles influences suffisent pour en amener la destruction.

Si l'on n'a pu jusqu'à présent réaliser entre l'azote et l'hydrogène de composé correspondant au maximum de saturation

Az X³,

on en connaît du moins un grand nombre qu'on peut

considérer comme appartenant à ce type et qui sont compris dans la formule générale



C'est ainsi que le gaz ammoniac sec, à la manière d'un grand nombre de carbures d'hydrogène, s'unit directement, volume à volume, aux gaz chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, cyanhydrique, etc., pour former des composés qui rentrent dans la formule précédente, et qu'on peut exprimer par les symboles



Quelques chimistes admettent avec Ampère, dans ces composés, l'existence du radical



désigné sous le nom d'ammonium, radical qu'on n'a pu jusqu'à présent se procurer à l'état de liberté, malgré toutes les tentatives qu'on a faites, et dont on ne saurait tout au moins, sous peine d'être illogique, admettre la formation dans le contact de l'acide chlorhydrique avec l'ammoniaque, la tendance si faible qu'a ce dernier à s'unir à l'hydrogène ne pouvant véritablement détruire l'affinité si puissante du chlore pour ce gaz. On sait en effet que lorsqu'on fait agir l'amalgame de potassium sur une dissolution concentrée d'un sel ammoniacal en vue d'obtenir l'amalgame dans lequel on admet l'existence du composé



celui-ci se détruit spontanément, encore bien que son union avec le mercure tende à lui donner de la stabilité. On ne saurait supposer non plus raisonnablement que l'affinité du chlore pour le composé qui tend à se produire soit susceptible de déterminer sa formation, car il suffit de faire agir le chlore sur une disso-

lution de chlorhydrate d'ammoniaque, à l'aide d'une très-douce chaleur, pour voir le composé se résoudre entièrement en azote, qui se dégage sous forme gazeuse, et en acide chlorhydrique qui demeure dissous. N'est-il donc pas beaucoup plus simple et surtout plus conforme à la logique d'admettre que la réunion des deux corps mis en présence engendre un groupement particulier qui se rapporte au type



lequel paraît être le terme de saturation des composés que l'azote est susceptible d'engendrer.

Il en est de même à l'égard des dérivés de l'ammoniaque connus sous les noms de triméthyliaque, triéthyliaque, triamyliaque, etc., qui proviennent, comme on sait, de la substitution de trois molécules de méthyle, d'éthyle ou d'amyle, aux trois molécules d'hydrogène qu'elle renferme; ces composés qu'on peut représenter par les symboles



peuvent fixer soit



soit



pour former des composés du même ordre



dans lesquels il faudrait, sans raisons plus sérieuses, admettre l'existence de nouveaux radicaux dérivés de l'ammonium, radicaux qu'il n'a pas été plus possible d'isoler jusqu'à présent que l'ammonium lui-même. Il n'y a certes rien d'improbable à penser qu'on puisse obtenir un composé formé d'un équivalent d'azote et de quatre équivalents d'hydrogène, mais ce qui répugne évidemment à l'esprit, c'est d'admettre qu'un pareil composé

puisse prendre naissance dans le contact des acides chlorhydrique, bromhydrique, etc., alors qu'on connaît l'affinité considérable qu'ont l'un pour l'autre les principes constituants de ces gaz et l'énorme résistance qu'ils présentent à la décomposition. N'est-il pas bien plus simple d'admettre que l'azote ainsi que ses congénères est susceptible de former diverses combinaisons dont le terme à saturation est de la forme



Tant que cette limite n'est pas atteinte, on peut ajouter au produit que l'on considère un ou plusieurs équivalents de la même substance ou de substances différentes, jusqu'à ce qu'on y soit parvenu. Le terme inférieur que l'on considère jouit-il de la propriété de fixer certains corps pour former des combinaisons définies, peut-on le séparer intact de ces composés par l'intervention des réactifs ou de forces purement physiques, celui-ci présentera les propriétés qui caractérisent les corps simples.

Il y a certes entre les composés ammoniacaux et ceux que forment les métaux alcalins des analogies fort dignes d'une étude sérieuse, mais qui résident, il faut l'avouer, beaucoup plus dans la forme que dans le fond, ce qui ne constitue pas une raison suffisante pour les assimiler l'un à l'autre.

En marchant de l'azote vers l'arsenic, on observe dans les composés qui se correspondent des différences assez curieuses et sur lesquelles je désire fixer en quelques mots votre attention.

L'ammoniaque en échangeant tout son hydrogène contre les groupements méthyle, éthyle, propyle, amyle, etc., donne naissance aux composés



qui peuvent bien rentrer dans la formule qui constitue

le terme à saturation par la fixation d'une molécule d'acide chlorhydrique, bromhydrique, etc., à la manière de l'ammoniaque, mais qui sont incapables de s'unir à deux molécules d'oxygène, de chlore ou de soufre pour former des composés analogues, ce qui fait que ces produits manquent des caractères des radicaux.

Les composés correspondants



jouissent tout à la fois de la propriété de s'unir aux acides à la manière des précédents, mais de plus, ils peuvent fixer $\text{O}^2 \text{Cl}^2 \text{S}^2$, etc., à la manière des corps simples.

Enfin leurs analogues dans la série de l'arsenic



incapables de s'unir aux acides, fixent avec la plus grande facilité $\text{O}^2 \text{Cl}^2 \text{S}^2$, etc. De telle sorte que le phosphore sert en quelque sorte de transition entre les composés de l'azote et les produits correspondants formés par l'arsenic.

Nous avons vu précédemment que parmi les corps simples il en est un certain nombre qui sont susceptibles de former avec le méthyle, l'éthyle, etc., des combinaisons correspondantes aux oxydes, chlorures, etc., dans lesquelles l'oxygène ou le chlore serait remplacé par des quantités équivalentes des groupements précédents. Les recherches si considérables entreprises par M. Frankland dans le but d'isoler les radicaux alcooliques nous ont fait connaître deux composés bien remarquables, le méthylure et l'éthylure de zinc, appartenant au groupement



qui sont devenus la source de réactions pleines d'intérêt. Les travaux plus récents de M. Vanklyn nous ont appris pareillement que les métaux alcalins pou-

vaient former des combinaisons analogues ; seulement ces dernières présentent une instabilité telle, que jusqu'à présent on n'a pu les dégager du composé qu'elles forment avec le méthylure ou l'éthylure de zinc.

Abandonnés au contact de l'oxygène, ces produits absorbent ce gaz avec une extrême avidité. Ce dernier, loin de s'unir au groupement ternaire, amène la destruction complète de la molécule en brûlant les éléments qui la composent, de là l'inflammation de la substance. Mis en présence de l'eau, ces liquides en opèrent la décomposition immédiate, en produisant des oxydes métalliques et des hydrures de méthyle ou d'éthyle, résultat facile à comprendre si l'on songe que ces divers produits représentent des composés à saturation, renfermant des éléments doués d'affinités énergiques pour les principes constituants de ce liquide, et par conséquent fort aptes à en amener la destruction tout en se décomposant eux-mêmes. L'éthylure de zinc, pas plus que les éthylures alcalins ne sauraient en effet fonctionner comme des êtres simples, puisqu'ils représentent le groupement le plus stable que ces métaux soient susceptibles de former, et par suite le nom de radicaux *organo-métalliques*, par lequel on les a désignés, est complètement inexact.

Lorsqu'on remplace le zinc par les métaux des diverses sections on obtient dans quelques cas des réactions entièrement analogues.

Dans certaines circonstances il se forme des éthylures libres, tel est le cas du magnésium ; dans d'autres, et notamment avec l'étain, on obtient des iodures parfaitement définis.

Un examen approfondi de ces produits intéressants, l'étude de leurs métamorphoses, les circonstances de leur production m'ont conduit à considérer tous ceux qui fonctionnent à la manière des corps simples

comme n'ayant pas atteint la limite de la saturation. C'est ce que je me propose de vous démontrer maintenant en abandonnant le domaine de l'hypothèse pour rentrer dans celui des faits.

Le magnésium comme le zinc, auquel il ressemble sous tant de rapports, ne paraissant susceptible d'engendrer qu'un seul groupement de la forme



ne devait évidemment former par son union avec le méthyle et l'éthyle qu'une seule combinaison. L'expérience a pleinement réalisé mes prévisions.

Met-on de la limaille de magnésium en présence des iodures d'éthyle ou de méthyle, une réaction assez vive se manifeste, et le mélange s'échauffe fortement. Si après l'avoir maîtrisée par des affusions d'eau froide, on introduit le mélange dans des tubes scellés à la lampe, puis qu'on le maintienne pendant plusieurs heures entre 120° et 130°, on obtient finalement une masse blanche qui se résout par la distillation en plusieurs produits. En effectuant cette opération dans une atmosphère d'hydrogène, on recueille dans le récipient un mélange d'iodure d'éthyle ou de méthyle et d'un liquide très-volatil doué d'une odeur alliacée, qui s'enflamme à l'air et décompose avec violence l'eau sur laquelle on le projette; le résidu de la cornue consiste en iodure de magnésium. Une nouvelle rectification opérée sur le produit brut permet de séparer le liquide inflammable des iodures de méthyle ou d'éthyle inaltérés.

L'analyse de ces produits, leur manière d'agir à l'égard de l'oxygène libre et de l'eau, les analogies si manifestes qu'ils présentent avec le zinc méthyle et le zinc éthyle conduit à les représenter par les formules



Dans l'action réciproque du magnésium et des

iodures d'éthyle et de méthyle, il se produit en abondance des gaz qui, dans le cas de la combinaison éthylique, consistent en



Avec l'iodure de méthyle on obtient les produits



L'action du magnésium sur les iodures d'éthyle et de méthyle est donc entièrement comparable à celle que le zinc exerce sur ces composés.

Les éthylures et méthylures qui naissent de ce contact correspondent au groupement



le seul stable que puisse engendrer le magnésium. On conçoit dès lors que ces composés, à la manière des éthylures et méthylures de zinc, soient incapables de former de nouvelles combinaisons en s'assimilant une ou plusieurs molécules de certains corps simples, ceux-ci ne pouvant en effet qu'amener la destruction de ces composés, pour donner naissance à de nouveaux groupements qui présentent un équilibre beaucoup plus stable.

L'aluminium n'exerce à froid aucune action sur l'iodure d'éthyle; à 100°, l'attaque est très-manifeste; en maintenant le mélange pendant vingt-quatre heures à 130° dans des tubes scellés à la lampe, la réaction est complète. Si l'iodure éthylique a été employé en léger excès, le métal disparaît complètement et l'on trouve dans les tubes un liquide brunâtre, épais, qui répand à l'air d'abondantes fumées. En distillant le contenu des tubes dans un appareil rempli d'hydrogène, on recueille dans le récipient un liquide d'une couleur légèrement ambrée, dont l'odeur pénétrante et dés-

agréable rappelle celle de la térébenthine altérée. Ce liquide fume fortement à l'air et s'enflamme lorsqu'on le projette dans une atmosphère d'oxygène ou de chlore, en dégageant des vapeurs violettes. Il décompose l'eau d'une manière subite, avec une véritable explosion, en produisant de l'alumine et de l'acide iodhydrique; il se dégage en même temps un gaz inflammable qui brûle avec une flamme d'un bleu pâle.

Ce composé, qui bout vers 350°, renferme tout à la fois de l'aluminium et de l'iode, ainsi que du carbone et de l'hydrogène dans les proportions qui constituent l'éthyle.

De nombreuses analyses de ce produit et la décomposition qu'il éprouve de la part de l'eau conduisent à la formule suivante :



ce qui en ferait une combinaison d'un équivalent d'iodure d'aluminium avec l'éthylure correspondant.

Le zinc éthyle l'attaque vivement en produisant un liquide volatil très-inflammable qui paraît être l'aluminéthyle.

L'iodure de méthyle se comporte à l'égard de l'aluminium de la même manière que l'iodure d'éthyle. On obtient comme précédemment un liquide volatil à une haute température, brûlant à l'air et décomposant l'eau subitement en donnant naissance à de l'hydrure de méthyle (gaz des marais). La composition de ce produit, qui renferme tout à la fois de l'aluminium, de l'iode et les éléments du méthyle, peut être représentée par la formule



Le glucinium attaque profondément l'iodure d'éthyle lorsqu'on le chauffe avec ce liquide dans des tubes

scellés à la lampe. On obtient alors, comme avec le magnésium, un produit solide que la distillation sépare en iodure de glucinium et en un liquide volatil odorant, jouissant de la propriété de décomposer l'eau brusquement à la façon des substances précédentes, en dégageant un gaz inflammable. La manière dont ce liquide se comporte avec l'eau semble assez indiquer qu'il est d'une nature analogue à celle des composés fournis par le magnésium et l'aluminium. La trop faible quantité de glucinium dont j'ai pu disposer ne m'a pas permis d'établir sa constitution par l'analyse.

Le fer attaque vivement l'iodure d'éthyle, vers 175° à 180°, des gaz se produisent en abondance, et l'on obtient de l'iodure de fer, mais je n'ai pu me procurer dans cette réaction aucune combinaison éthylée définie.

Le chrome même à 200° n'a paru nullement réagir sur l'iodure d'éthyle. Il en est de même du molybdène et du titane.

L'étain métallique sous la forme de feuilles est attaqué rapidement par l'éther iodhydrique lorsqu'on maintient ces corps enfermés dans des tubes scellés à la lampe pendant plusieurs heures à une température de 140° à 150°. La réaction s'accomplit même au bain d'eau bouillante, mais dans ce cas elle exige un temps beaucoup plus considérable. Elle s'effectue pareillement à la température ordinaire, ainsi que l'a reconnu M. Frankland, à la condition de faire intervenir la radiation solaire.

Si l'on a soin d'employer deux parties à deux parties et demie en poids d'iodure d'éthyle pour une partie d'étain, le métal disparaît complètement, et si de plus les matières sont pures et bien sèches, les tubes renferment une masse solide, blanche, formée de longues aiguilles entre-croisées qui sont souillées par une petite quantité d'une huile jaune ou brunâtre qui les colore.

Lorsqu'on brise la pointe des tubes, il ne se dégage le plus ordinairement aucune trace de gaz. On purifie facilement les cristaux en les faisant égoutter, les comprimant entre des doubles de papier buvard, les dissolvant dans l'alcool et abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée. On obtient finalement, après une ou deux cristallisations, de beaux prismes incolores doués de beaucoup d'éclat et complètement dépourvus d'odeur. Quant à l'huile qui souille les cristaux et dont l'odeur piquante, insupportable, rappelle celle du raifort et de la moutarde, c'est un mélange d'iodure d'éthyle qui n'a pas pris part à la réaction avec l'iodure d'un composé ternaire renfermant du carbone de l'hydrogène et de l'étain. Dans quelques circonstances on rencontre en outre dans les tubes une petite quantité d'une poudre rouge cristalline qui n'est autre que de l'iodure d'étain.

Les cristaux prismatiques amenés à l'état de pureté fondent à 42° en un liquide incolore et très-limpide qui bout régulièrement entre 245° et 246°, et distille sans éprouver d'altération.

L'alcool les dissout en forte proportion, surtout à chaud.

L'éther les dissout facilement, même à froid.

Peu solubles dans l'eau froide, ils se dissolvent en proportion notable dans ce liquide à la température de l'ébullition.

L'esprit de bois rectifié les dissout à la manière de l'alcool.

Une dissolution alcoolique de ces cristaux est immédiatement décomposée par les sulfates azotate, acétate, butyrate d'argent avec formation d'iodure d'argent insoluble et de sels correspondants qui cristallisent avec facilité par l'évaporation de la distillation alcoolique.

L'analyse de ces cristaux conduit à la formule

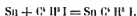


La manière dont ce produit se comporte avec les réactifs conduit à le considérer comme l'iodure d'un composé ternaire formé d'une molécule d'étain et d'une molécule d'éthyle, ou comme correspondant au groupement



qui représente la limite de saturation des combinaisons de l'étain.

Leur formation bien simple s'explique au moyen de l'équation



En considérant le groupement



comme un radical, le composé précédent deviendrait un iodure entièrement comparable aux iodures métalliques, le radical pouvant d'ailleurs être séparé de la combinaison par l'intervention de métaux plus électro-positifs que l'étain.

Les alcalis caustiques, potasse, soude, ammoniaque, font naître dans la dissolution du composé précédent un précipité blanc, floconneux, amorphe, insoluble dans un excès de ces réactifs. Ce produit, qui ne diffère du précédent qu'en ce que la molécule d'iode est remplacée par une molécule d'oxygène, serait alors l'oxyde de ce radical que nous désignerons sous le nom de *stannéthyle*; nous représenterons dès lors sa composition par la formule



Ce composé s'unit directement aux acides, sature les plus énergiques et forme des sels qui, toutes les fois

qu'ils sont solubles, cristallisent avec la plus grande facilité. Leur composition est exprimée par la formule générale



Les hydracides se comportent avec lui comme avec les oxydes métalliques, l'hydrogène s'emparant de son oxygène pour former de l'eau, tandis que le radical de l'hydracide se porte sur le groupement stannéthyle pour former une combinaison définie



On obtient de cette manière le chlorure et le bromure de stannéthyle :



composés qui cristallisent en magnifiques prismes incolores isomorphes avec l'iodure.

L'huile à odeur de moutarde, qui ne se forme qu'en quantités à peine appréciables lorsqu'on fait usage d'étain pur, peut s'obtenir en proportions considérables, si l'on vient à lui substituer des alliages renfermant de 8 à 12 pour 100 de sodium, en ayant soin de faire intervenir en outre un excès d'éther iodhydrique. L'alliage ne renferme-t-il que de 4 à 5 pour 100 du métal alcalin, on voit se former simultanément l'iodure solide et cristallisable ainsi que le composé liquide fortement odorant. Avec des alliages à 10 et 12 pour 100, ce dernier se forme presque exclusivement.

La formation de ce produit, auquel l'analyse assigne la formule



peut s'expliquer au moyen de l'équation



Ce composé liquide abandonnant son iode aux sels d'argent pour former des produits cristallisables et parfaitement définis peut être, ainsi que l'iodure solide, considéré comme l'iodure d'un nouveau radical que nous désignerons sous le nom de *sesquistannéthyle*.

Une dissolution étendue de potasse ou de soude ne fait naître aucun précipité dans la dissolution de ce produit; l'introduit-on dans un vase distillatoire avec une lessive concentrée de potasse, ou mieux avec des fragments de potasse hydratée qu'on humecte légèrement, et chauffe-t-on le mélange, on voit bientôt se condenser dans le récipient, avec la vapeur aqueuse, une matière huileuse pesante qui, par le refroidissement, se concrète en une masse incolore formée de prismes entre-croisés.

Cette substance, qui cristallise facilement et dont l'odeur piquante rappelle, quoique à un moindre degré, celle de l'iodure huileux, n'est autre chose que l'hydrate d'un oxyde correspondant à cet iodure, dont la composition peut être exprimée par la formule



Distillé sur de la baryte anhydre, il abandonne son équivalent d'eau pour donner une huile limpide volatile, qui n'est autre que l'oxyde anhydre. Ajoute-t-on de l'eau goutte à goutte à cette huile, le mélange s'échauffe et se concrète immédiatement en reproduisant l'hydrate cristallisé.

Cet oxyde, qui verdit le sirop de violettes et ramène au bleu le papier rouge de tournésol à la manière des alcalis, sature les acides les plus forts, et forme des sels, pour la plupart solubles, qui cristallisent facilement et fournissent des échantillons d'une grande beauté. Ces sels, qui sont généralement volatils et présentent lors-

qu'on les chauffe une odeur analogue à celle de la base libre, sont représentés par la formule générale



Les hydracides se comportent à l'égard de l'oxyde de la même manière qu'avec les bases oxygénées, en donnant naissance à de l'eau et à des composés qui ne diffèrent de cet oxyde que par la substitution du radical de l'hydracide à l'oxygène,



Le chlorure et le bromure sont liquides comme l'iodure, se concrètent par un léger abaissement de température, et présentent une odeur plus insupportable encore.

L'iodure huileux s'unit directement à l'ammoniaque et forme une combinaison parfaitement définie qu'on peut obtenir sous la forme de prismes magnifiques en introduisant dans un tube qu'on scelle à la lampe, un mélange d'iodure liquide et d'ammoniaque dissoute dans l'alcool. Le tube chauffé au bain-marie laisse déposer par le refroidissement de longs prismes dont la composition est représentée par la formule



Si l'on fait agir de l'iodure d'éthyle sur des alliages d'étain et de sodium très-chargés de métal alcalin, et si l'on a soin surtout d'employer l'alliage en excès, une réaction des plus vives se manifeste, et, dans ce cas, au lieu d'avoir des combinaisons du métal avec l'éthyle et l'iode, on n'obtient que des éthylures.

Dans l'action réciproque de ces corps on obtient trois composés distincts, savoir :

1° Un liquide épais décomposable par la chaleur,



c'est le *stannéthyle* ;

2° Un liquide volatil très-mobile, bouillant entre 240° et 250°,

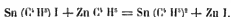


que je désignerai sous le nom de *sesquistannéthyle* ;

3° Enfin un liquide très-mobile, très-volatil, bouillant entre 175° et 180°, qui ne se forme qu'en très-petite quantité,



c'est le *distannéthyle*, que MM. Buckton et Frankland ont obtenu chacun de leur côté dans l'action réciproque du zinc éthyle et de l'iodure de stannéthyle,



Fait-on agir l'iode sur le liquide visqueux, on reproduit l'iodure cristallisé ; l'action de ce même corps sur le sesquistannéthyle à froid donne immédiatement naissance à la formation de l'iodure huileux à odeur de moutarde ; quant au distannéthyle, il ne produit rien à froid par son contact avec l'iode. Chauffe-t-on, au contraire, une réaction vive se manifeste et se traduit aussitôt par la décoloration du liquide, de l'iode s'y substitue en proportions équivalentes, et suivant que la quantité d'iode est plus ou moins considérable, et le contact prolongé pendant un temps plus ou moins long, on peut obtenir à volonté soit l'iodure huileux, soit l'iodure cristallisé, soit finalement de l'iodure d'étain.

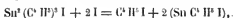
Tandis que le stannéthyle et le sesquistannéthyle susceptibles de s'unir directement à l'oxygène, au

chlore, à l'iode pour former des composés qui rentrent dans le groupement



et d'être éliminés de leurs combinaisons sous l'influence d'affinités prépondérantes, simulent les propriétés des corps simples, et se comportent comme de véritables radicaux, le distannéthyle, qui représente la limite de saturation, est entièrement incapable de former des combinaisons, et ne peut qu'échanger une portion de ses éléments pour s'en assimiler d'autres en proportion équivalente, tout en conservant l'intégrité de son groupement.

On peut facilement repasser de la série du sesquistannéthyle à celle du stannéthyle, et réciproquement, à l'aide de réactions qui présentent la plus grande facilité dans leur exécution. C'est ainsi que par l'action de l'iode sur l'iodure de sesquistannéthyle on reproduit de l'iodure de stannéthyle avec formation d'éther iodhydrique,



tandis qu'en distillant l'oxyde de stannéthyle avec de la potasse caustique, on obtient de l'oxyde de sesquistannéthyle, avec séparation d'une partie de l'étain sous forme d'acide stannique,



Les expériences dont je viens de rapporter un résumé succinct établissent bien nettement que dans l'action réciproque de l'iodure d'éthyle et de l'étain, il se forme des composés qui tous appartiennent au groupement



Il était important de déterminer la constitution mécanique de ces produits, et de fixer leur véritable équivalent.

Parmi les composés de l'étain qui appartiennent au groupement précédent, nous citerons le bichlorure



Or, la détermination de la densité de vapeur de ce produit, exécutée par M. Dumas, démontrant que cette formule représente deux volumes, il conviendrait de la doubler pour la mettre en harmonie avec celle des composés les mieux définis. Il en serait de même de son analogue



qui, suivant les expériences de M. Frankland, correspondrait parcillement à deux volumes de vapeur.

Les chlorures de stannéthyle et de sesquistannéthyle étant susceptibles d'être distillés sans éprouver d'altération, à la manière du bichlorure d'étain, il devenait dès lors intéressant de déterminer la densité de ces produits sous forme gazeuse. Or l'expérience nous apprend que tandis que la formule



correspond à deux volumes, celle qui représente le chlorure de sesquistannéthyle



correspond à quatre volumes, constitution qui serait bien différente quoique se rapportant au même groupement.

Si l'on remplace l'éther iodhydrique par l'iodure de méthyle, on obtient une série de produits analogues à ceux dont nous venons d'esquisser l'histoire. Emploie-t-on de l'étain pur, on voit se former en proportions considérables un iodure solide, cristallisant en beaux

prismes jaunes de soufre, fondant à 30° en un liquide limpide qui bout régulièrement à la température de 228°, et dont la composition est représentée par la formule



Outre cet iodure cristallisable, il se forme, mais en proportion beaucoup plus faible, un iodure liquide un peu plus volatil que le précédent, doué d'une odeur insupportable, et dont la composition, analogue à celle de l'iodure de sesquistannéthyle, est représentée par la formule



c'est l'iodure de sesquistannéthyle.

Remplace-t-on l'étain pur par un alliage de ce métal avec le sodium, en ayant soin d'employer l'iodure de méthyle en excès, on observe précisément l'inverse comme dans le cas de l'iodure éthylique, c'est-à-dire que tandis qu'on obtient l'iodure liquide en proportions considérables, on ne voit plus apparaître que de petites quantités de l'iodure solide.

La dissolution de l'iodure solide est-elle traitée par des liqueurs alcalines, il se sépare un précipité blanc floconneux insoluble dans un excès de réactif et dont la composition, représentée par la formule



nous apprend que c'est l'oxyde de sesquistannéthyle, tandis que l'iodure huileux distillé sur des fragments de potasse caustique laisse dégager des vapeurs irritantes qui se condensent dans le récipient sous la forme d'une huile pesante qui ne tarde pas à se concréter en beaux prismes. Ce produit, dont la composition est représentée par la formule



n'est autre que l'oxyde de sesquistannéthyle hydraté,

qui présente l'isomorphisme le plus parfait avec la combinaison éthylée correspondante. De même que son homologue, il se dédouble par la distillation sur la baryte caustique en oxyde anhydre et en eau.

Les oxydes de stanméthyle et de sesquistanméthyle saturent les acides les plus énergiques et forment des composés qui, cristallisant pour la plupart d'une manière remarquable, jouissent de propriétés analogues à celles des combinaisons éthylées, et sont entièrement isomorphes avec elles.

Les hydrazides se comportent de même et forment des produits tout semblables.

La détermination de la densité des chlorures de stanméthyle et de sesquistanméthyle sous forme gazeuse conduit à des conclusions identiques à celles que nous ont fournies les chlorures de stannéthyle et de sesquistannéthyle. C'est ainsi que

$\text{Sn C}^2\text{H}^3\text{Cl}$ représente 2 vol. de vapeur,
tandis que $\text{Sn}^2 (\text{C}^2\text{H}^3)^2\text{Cl}$ représente 4 vol. de vapeur.

Or si l'on considère que la molécule de tous les corps volatils dont l'équivalent peut être établi rigoureusement à l'aide des méthodes chimiques correspond toujours à quatre volumes de vapeur, il conviendra de doubler toutes les formules des composés du stannéthyle et du stanméthyle. On devra, par suite, formuler ces différents composés de la manière suivante :

$\text{Sn}^2 \text{E}^4$	= 4 vol. vap.	Tétrastannéthyle
$\text{Sn}^2 \text{E}^3 \text{Cl}$	= —	Chlorure de tristannéthyle
$\text{Sn}^2 \text{E}^2 \text{Cl}^2$	= —	Chlorure de distannéthyle
$\text{Sn}^2 \text{E} \text{Cl}^3$	= —	"
$\text{Sn}^2 \text{Cl}^4$	= —	Tétrachlorure d'étain;

ces divers composés appartenant tous au même type.

Or la filiation que nous indiquons ici n'est pas un

pur jen d'imagination, et la façon dont l'iode se comporte à l'égard du composé

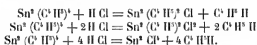


le démontre de la manière la plus évidente. En effet, ce produit est-il en excès relativement à l'iode, évite-t-on une trop grande élévation de température, un équivalent d'éthyle est éliminé sous forme d'iodure, tandis qu'on voit apparaître en même temps cette huile dont l'odeur insupportable rappelle celle de la moutarde et que nous avons désignée sous le nom d'iodure de sesquistannéthyle; double-t-on la proportion d'iode et favorise-t-on la réaction à l'aide de la chaleur au lieu de chercher à la modérer par des affusions d'eau froide, il y a séparation d'une seconde molécule d'éthyle à l'état d'iodure, et formation de la belle matière cristallisée à laquelle nous avons donné le nom d'iodure de stannéthyle. Fait-on agir enfin un excès d'iode, tout l'éthyle se sépare à l'état d'iodure et l'on obtient finalement de l'iodure rouge d'étain. Tel est le résultat qu'on obtient en chauffant en vases clos un excès d'iode soit avec le tétrastannéthyle, soit avec les iodures de sesquistannéthyle et de stannéthyle. Du tétrastannéthyle on repasse de la sorte à l'iodure correspondant par de simples phénomènes de substitution.

L'action des acides sur le tétrastannéthyle amène à des conclusions toutes semblables. En effet, introduit-on dans un tube un mélange d'acide chlorhydrique et de tétrastannéthyle, on n'observe aucune réaction, et même après un contact de quelques heures à la température ordinaire, on peut retirer du mélange les deux substances parfaitement intactes. Ces corps sont-ils placés dans un tube qu'on ferme à la lampe, puis chauffés, le tétrastannéthyle éprouve une modification d'autant plus profonde que le contact a été plus pro-

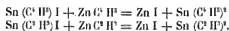
longé. Dans les premiers moments on obtient une huile irritante qui n'est autre que le chlorure de sesquistannéthyle, celle-ci fait place ensuite à des cristaux incolores que l'analyse m'a fait reconnaître pour du chlorure de stannéthyle, et par un contact beaucoup plus long on n'obtiendrait finalement que du chlorure d'étain.

Dans ces différentes phases il se développe un gaz qui n'est autre que de l'hydrure d'éthyle; ces réactions fort simples et qui concordent du reste parfaitement avec les précédentes peuvent s'exprimer au moyen des équations suivantes :

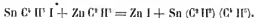


Enfin la manière dont les iodures de sesquistannéthyle et de stannéthyle se comportent avec le zinc éthyle me semblent complètement confirmer cette hypothèse.

On sait par les travaux si nets de MM. Frankland et Buckton qu'en faisant agir l'iodure de stannéthyle sur le zinc éthyle, on obtient de l'iodure de zinc et du distannéthyle, et c'est précisément cette réaction qui les a conduits à la découverte de ce composé. De même en faisant agir sur le zinc méthyle l'iodure de stannéthyle, on engendre le distannméthyle. En effet, on a



On aurait pareillement, suivant ces chimistes :



Or je me suis assuré qu'en mettant en présence le zinc éthyle et l'iodure de sesquistannéthyle, il se ma-

nifestait une vive réaction accompagnée de la formation d'un produit éthéré parfaitement analogue au distannéthyle, dont la composition est exprimée par la formule



Ce qui implique nécessairement le groupement



comme point de départ de ces différents produits qu'on peut considérer comme en dérivant par des substitutions partielles ou par une substitution complète. L'étain devient dès lors un radical simple tétratomique.

L'étain dans son contact avec les iodures d'éthyle et de méthyle engendre, comme on voit, une série de produits qui tous doués d'une constitution simple, se rapportent au groupement précédent. Tant que le nombre de molécules de méthyle ou d'éthyle qui s'accouplent à l'étain ne s'élève pas à quatre, c'est-à-dire tant que la saturation n'est pas satisfaite, les composés ainsi formés peuvent s'assimiler une ou deux molécules d'oxygène, de chlore, fonctionnant à la manière de *véritables* radicaux. Cette limite est-elle atteinte, le produit obtenu présente à l'égard de la combinaison la neutralité la plus absolue. Ces résultats établissent, je crois, assez nettement qu'un corps, bien que composé, jouera toujours le rôle d'un radical, toutes les fois qu'étant au-dessous de la limite de saturation, il sera doué d'une stabilité telle que l'équilibre de son groupement ne soit rompu ni par l'affinité des corps simples avec lesquels on le met en contact pour les éléments qui entrent dans sa constitution, ni sous l'influence des forces qu'on fait intervenir

pour le séparer des combinaisons dans lesquelles il est engagé.

Les iodures de distannéthyle et de tristannéthyle, de distanméthyle et de tristanméthyle s'unissent à l'ammoniaque à la manière du biodure d'étain, en donnant naissance à des composés très-nettement cristallisés, ceux qui résultent de l'union des iodures de tristannéthyle et tristanméthyle affectent la forme de prismes qui acquièrent un assez grand volume quand on remplace le gaz alcalin sec par une dissolution alcoolique. L'aniline, la toluidine, la cumidine, etc., donnent des résultats semblables, on obtient comme avec l'ammoniaque de très-beaux produits.

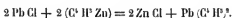
Le plomb de même que l'étain forme avec l'éthyle et le méthyle des composés nettement définis :

Le *plombodiéthyle*



peut s'obtenir soit en faisant agir de l'iodure d'éthyle sur des alliages de plomb et de sodium, riches en métal alcalin, ainsi que l'a reconnu M. Lœwig, soit par l'action réciproque du chlorure de plomb et du zinc éthyle, méthode beaucoup plus simple qu'ont employée MM. Frankland et Buckton. On n'obtient pas dans ce cas d'éthylure de plomb correspondant au protoxyde, il y a séparation de la moitié du métal et production d'un composé qui correspond à l'oxyde puce.

La réaction s'explique facilement au moyen de l'équation

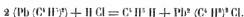


Le plombodiéthyle représentant la limite de saturation des composés que forme le plomb, on ne sera nullement étonné d'apprendre que ce produit, à la manière du tétrastannéthyle, est incapable de s'unir à l'oxygène, au chlore, à l'iode, etc.

Chauffe-t-on ce liquide avec une dissolution concentrée de gaz chlorhydrique, un gaz inflammable se dégage, et par le refroidissement on voit se déposer de belles aiguilles satinées dont la composition est représentée par la formule



La réaction qui donne naissance à ce produit peut s'exprimer au moyen de l'équation



L'iode donne avec le plombodiéthyle un produit analogue représenté par la formule

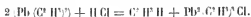


Il se sépare en même temps de l'iodure d'éthyle.

Enfin lorsqu'on fait agir un excès d'iode on obtient de l'iodure d'éthyle et de l'iodure de plomb.

Je me suis assuré de mon côté qu'en remplaçant le zinc éthyle par le zinc méthyle on obtenait le plombodiméthyle qui se forme pareillement en faisant agir l'iodure de méthyle sur un alliage formé de cinq parties de plomb pour une de sodium; mais la première méthode est de beaucoup préférable.

On obtient de la sorte un liquide incolore et très-mobile dont l'odeur forte et toute spéciale a quelque chose qui rappelle le camphre et le moisi. Incapable de s'unir soit à l'oxygène, soit au chlore ou à l'iode, ce composé se dédouble à la manière de son homologue éthylé. Des résultats semblables s'observent lorsqu'on fait agir les acides chlorhydrique ou sulfurique,



Je ne rappellerai que pour mémoire les combinaisons éthylées et méthylées du mercure que MM. Frank-

land, Strecker et Buckton ont étudiées d'une manière si complète.

Un examen approfondi de ces composés nous amènerait à des conclusions toutes semblables à celles que nous avons déduites de l'étude des combinaisons précédentes.

Afin de ne pas abuser davantage de vos moments, et pour vous démontrer par un dernier exemple plus concluant encore que les précédents, que les corps qui fonctionnent comme radicaux sont des êtres complexes chez lesquels la saturation n'est pas satisfaite, je vais procéder à la description sommaire des composés éthylés et méthylés formés par les corps de la famille de l'azote qui nous offriront des résultats du plus haut intérêt.

Les différents corps simples qui constituent cette famille ont une grande tendance à former les deux groupements



et



L'ammoniaque appartient au premier groupement, il en est de même des gaz désignés sous les noms d'hydrogène phosphoré, arsénié, antimonié. Mais si ces composés sont représentés par des formules parallèles, on n'observe guère, il faut l'avouer, d'analogies relativement à leurs fonctions chimiques; c'est ainsi que tandis que l'ammoniaque s'unit immédiatement aux acides les plus forts et les sature d'une manière complète, l'hydrogène phosphoré ne s'unit qu'à quelques acides et forme des combinaisons très-instables, et que les combinaisons correspondantes de l'arsenic et de l'antimoine sont entièrement incapables de former des composés salins. Mais si dans ces composés hydrogénés on remplace la totalité de l'hydrogène par

des proportions équivalentes d'éthyle ou de méthyle, on obtient les produits



qui présentent des analogies bien plus marquées.

L'addition d'un nouvel équivalent d'éthyle donne les produits :

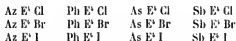


qui présentent cette fois de telles ressemblances que l'histoire de ces différents produits se trouve entièrement calquée sur celle de l'un d'eux.

La tendance qu'ont ces divers produits à fixer un équivalent d'oxygène, de chlore, d'iode, etc., pour engendrer des composés qui rentrent dans le groupement



est telle qu'il faut faire intervenir des forces assez énergiques pour détruire l'équilibre de ces combinaisons; c'est ainsi que les chlorures, bromures, iodures, etc.



ne sauraient être décomposés par une lessive bouillante et concentrée de potasse caustique.

Les oxydes correspondants



possèdent tous une alcalinité des plus prononcées et rivalisent sous ce rapport avec la potasse et la soude. Comme ces derniers, ils ramènent au bleu la teinture de tournesol rougie, désorganisent la peau,aturent les acides les plus énergiques, saponifient les corps gras, et se comportent comme eux à la manière des di-

vers sels métalliques. De plus, les composés formés par ces oxydes sont isomorphes avec les combinaisons correspondantes du potassium et du sodium; il en est de même des chlorures, iodures, etc. Ces analogies sont tellement frappantes, qu'on peut suivre dans ces composés les traits les plus saillants que nous offre l'histoire des métaux alcalins.

Parmi ces composés si curieux, dont une analyse même très-succincte m'entraînerait trop loin, je vous demanderai la permission de choisir de préférence les combinaisons qui se rapportent à l'arsenic, dont j'ai fait une étude plus spéciale; ce que j'en dirai pourra du reste, à quelques modifications près, s'appliquer aux autres.

Il est facile de démontrer que l'arsenic, placé dans des conditions convenables est susceptible de s'unir successivement à 1, 2, 3, 4 molécules de méthyle pour former les composés



qui, n'ayant aucun atteint la limite de saturation



seront par suite susceptibles de s'unir à 4, 3, 2, 1 équivalents d'oxygène de chlore, d'iode ou de soufre, pour donner finalement des composés à saturation dont la physionomie sera très-différente. C'est ainsi que si nous considérons les deux extrêmes, nous aurons



Le premier présentant les caractères d'un acide énergique, tandis que le second nous offre une telle analogie de propriétés avec les bases alcalines, qu'on serait tenté de le confondre avec la potasse ou la soude.

Ces différentes combinaisons du méthyle avec l'arsenic prennent naissance avec la plus grande facilité dans l'action réciproque de l'iodure de méthyle et des arsénures alcalins. En effet, verse-t-on de l'iodure de méthyle par petites portions sur de l'arsénure de potassium réduit en poudre, et disposé dans un petit ballon préalablement rempli d'acide carbonique, on observe aussitôt une action très-vive qui se manifeste par une élévation notable de température. Dès que celle-ci cesse de se produire, on distille la masse dans un courant de gaz inerte, et l'on recueille un mélange de trois produits, savoir :

- 1° AsMe^3 Arsendiméthyle (cacodyle).
- 2° AsMe^3 Arsentriméthyle.
- 3° $\bullet\text{AsMe}^4\text{I}$ Iodure d'arsenmethylum.

Le premier terme, qui n'est autre que le cacodyle de Buusen, s'obtient facilement, comme on sait, par la distillation d'un mélange d'acide arsénieux et d'acétate de potasse entièrement privé d'eau. On peut engendrer le dernier en proportion considérable et d'une manière immédiate en faisant agir l'iodure de méthyle sur le cacodyle ; on obtient ainsi, par des cristallisations dans l'alcool, des cubes d'une grande beauté, qui présentent la ressemblance la plus parfaite avec l'iodure de potassium. La distillation de cette substance sur des fragments de potasse solide donne enfin le terme intermédiaire dans un état de pureté complète, de telle sorte qu'au moyen de l'acétate de potasse, de l'iodure de méthyle et de l'acide arsénieux, on peut obtenir ces trois produits avec la plus grande facilité.

Jusqu'à présent je n'ai pu me procurer ni le terme à saturation



ni le groupement



analogue à l'ammonium, dont nous pouvons supposer l'existence dans l'iodure cristallisé que nous avons désigné sous le nom d'iodure d'arsenmethylum. Mais l'action de l'iode sur le composé



celle du chlore sur le composé correspondant



vont nous offrir des résultats on ne peut plus instructifs, entièrement analogues à ceux qui résultent de l'action de ces corps sur le distaunméthyle ou l'iodure de sesquistanméthyle, et qui tout en nous mettant à même de comprendre le mécanisme de la formation de ces produits si variés, vont donner le caractère de la réalité la plus éclatante à l'hypothèse que j'émettais au début de cette leçon, sur la constitution des radicaux organiques.

Le potassium et le sodium étant susceptibles de former avec l'iode les composés



on devait s'attendre à voir les iodures



fixer deux nouveaux équivalents d'iode pour former des composés analogues, c'est ce que l'expérience confirme de la manière la plus complète. En effet, les recherches de M. Veltzien nous ont démontré l'existence des composés



L'arsenic m'a fourni des résultats exactement semblables, ces composés cristallisent tous en aiguilles

brunes à reflets métalliques qui rappellent les cristaux du permanganate de potasse. Ils sont généralement peu solubles dans l'alcool et dans l'eau, l'éther les dissout pareillement en faible proportion.

Avec l'arsénie j'ai réalisé la formation des cinq composés suivants, qui sont tous isomorphes :



Si l'on se demande maintenant quelle action la chaleur doit exercer sur de semblables composés, la réponse est aisée. L'affinité de l'iode pour le méthyle ou l'éthyle doit déterminer nécessairement le dédoublement de ces produits et nous ramener fatalement au groupement



avec élimination d'une portion du méthyle ou de l'éthyle sous forme d'iodure.

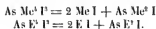
C'est ce que l'expérience confirme de la manière la plus nette.

En soumettant en effet à la distillation les composés

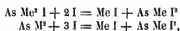


j'ai obtenu, dans le premier cas, l'iodure de eacodyle, et dans le second, l'iodure d'arsendiéthyle ou eacodyle éthylique ; il se dégage en même temps de l'iodure de méthyle ou de l'iodure d'éthyle.

Ces réactions peuvent facilement s'expliquer au moyen des équations suivantes :



Il devenait dès lors très-probable qu'en faisant agir 2 équivalents d'iode sur 1 équivalent d'iodure de cacodyle, ou 3 équivalents d'iode sur le cacodyle libre, de façon à engendrer le triiodure, on séparerait, sous l'influence de la chaleur, 1 équivalent de méthyle à l'état d'iodure, et qu'on donnerait en même temps naissance au diiodure d'arsenmonométhyle, c'est ce que l'expérience confirme pleinement. En effet, on a



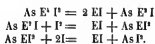
composés qui tous deux appartiennent au groupement



Distille-t-on enfin le diiodure d'arsenmonométhyle avec 2 équivalents d'iode, ou fait-on réagir sur le cacodyle 5 équivalents de cette substance, on obtient finalement de l'iodure de méthyle et de l'iodure d'arsenic



Les composés éthylés de l'arsenic m'ont fourni, comme on devait s'y attendre, des résultats entièrement comparables aux précédents. En effet on a



En partant de la combinaison éthylée ou méthylée de l'arsenic qui forme le terme supérieur, on obtient donc, par l'action de proportions croissantes d'iode, une série de composés qui tous appartiennent au groupement le plus stable



jusqu'à ce que, par une élimination complète du

radical alcoolique, on arrive finalement à l'iodure d'arsenic, résultats qui concordent d'une manière si frappante avec ceux que nous ont présentés les éthylures et méthylures d'étain.

D'une autre part on sait, d'après le beau travail de M. Baeyer, que lorsqu'on fait agir des quantités croissantes de chlore sur le cacodyle, on obtient successivement les produits



qui correspondent aux groupements



Le premier est volatil sans décomposition, c'est le monochlorure de cacodyle; essaye-t-on de distiller le second, l'équilibre ne tarde pas à se rompre, du chlorure de méthyle se dégage sous forme gazeuse, et l'on obtient un produit de composition plus simple, qui distille bientôt lui-même, et qui n'est autre que le bichlorure d'arsenmonométhyle. La réaction, d'ailleurs fort simple, s'explique au moyen de l'équation



Trichlorure Chlorure Bichlorure
de cacodyle. de méthyle. d'arsenmonométhyle.

Le bichlorure d'arsenmonométhyle absorbe facilement deux nouveaux équivalents de chlore, et donne un produit cristallisé correspondant au groupement



qui présente une instabilité telle qu'il suffit en effet de

l'échauffer à peinc pour opérer le départ du dernier équivalent de méthyle à l'état de chlorure, en même temps que l'arsenic passe à l'état de trichlorure, ramené de la sorte au groupement



qui, pour les combinaisons de l'arsenic, présente le maximum de stabilité.

Je me suis assuré que le brome, ainsi que les analogies le faisaient prévoir, donne naissance à des résultats parfaitement semblables.

Les réactions si nettes que nous offrent les combinaisons éthylées et méthylées de l'arsenic viennent donc confirmer de la façon la plus éclatante la manière de voir que j'exprimais en commençant cette leçon, et que l'étude des stannéthyles avait déjà mise dans tout son jour, savoir : que si les corps qui fonctionnent comme radicaux présentent, quoique complexes, toutes les allures des corps simples, jouant tantôt le rôle d'élément électro-négatif, et tantôt celui d'élément électro-positif, de comburant ou de combustible, cela tient d'une part à ce qu'ils possèdent assez de stabilité pour qu'on puisse les engager dans des combinaisons et les en faire ressortir sous l'influence de certaines forces, sans que l'équilibre de leurs molécules se trouve détruit, et que d'une autre part les substances simples qui les constituent, n'ayant pas atteint le terme de la saturation, tendent à la satisfaire lorsqu'on les place dans des conditions convenables.

Toutes les fois donc qu'on établira le contact entre une combinaison formée par un corps simple avec le méthyle, ou l'un quelconque de ses homologues correspondant à l'état de saturation, et les corps les plus électro-négatifs, tels que l'oxygène, le chlore, l'iode, etc.,

il est bien évident que ceux-ci seront incapables de s'ajouter au groupement que l'on considère pour former des oxydes, chlorures, iodures. On comprend, au contraire, que par un phénomène de double décomposition fort simple, on pourra toujours éliminer une partie du radical alcoolique sous forme d'oxyde, chlorure, etc., tandis qu'une proportion équivalente du corps simple prendra sa place pour former un produit correspondant au groupement qui a servi de point de départ. Maintenant le chlore ou l'iode introduit de la sorte dans le composé étant susceptible de s'échanger contre différents corps simples, et notamment pour de l'oxygène, la combinaison oxygénée pouvant s'unir aux différents acides à la manière des oxydes métalliques et former des sels bien déterminés, on s'explique sans peine comment le résidu devra présenter toutes les apparences d'une véritable substance élémentaire.

HISTOIRE GÉNÉRALE
DES GLYCOLS

PAR

M. ADOLPHE WURTZ

L'UN DES SECRÉTAIRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

LEÇON PROFESSÉE A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

LE 2 MARS 1880

MESSIEURS,

Je compte vous entretenir des recherches qui ont été entreprises dans ces dernières années sur une nouvelle classe de composés organiques qu'on a nommés glycols ou alcools diatomiques : *glycols* pour marquer, la double analogie qui existe entre ces composés et l'alcool d'une part, la glycérine de l'autre; *alcools diatomiques* pour exprimer ce qu'il y a de plus fondamental dans leurs propriétés, savoir : une capacité de saturation double de celle de l'alcool ordinaire.

Permettez-moi de vous exposer comment l'auteur de ces recherches a été conduit à l'idée de l'existence de pareils composés, et par quels moyens il est parvenu à réaliser cette idée par la voie de l'expérience.

Au mois de juin 1854 parut, dans les *Proceedings of the Royal Society*, une note de M. Williamson sur la trinitroglycérine. L'auteur attribuait à ce composé la formule



qui indique une substitution de 3 at. du groupe Az^2O à 3 atomes d'hydrogène de la glycérine. Il établissait en outre que la trinitroglycérine se dédouble, sous l'influence de la potasse, en nitrate de potasse et en glycérine.

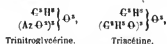
De son côté M. Berthelot venait de publier ses belles recherches sur la synthèse des corps gras. Il avait dé-

crit entre autres composés la triacétine, formée par l'union de 3 molécules d'acide acétique à 1 molécule de glycérine avec élimination de 3 mol. d'eau, et se dédoublant sous l'influence des alcalis en acide acétique et en glycérine.

Ayant eu occasion de rendre compte des recherches de M. Williamson dans une note insérée aux *Annales de chimie et de physique*, en avril 1855, j'ai tiré deux conclusions des faits que cet éminent chimiste avait exposés.

1° La trinitroglycérine est un corps gras, puisqu'elle se dédouble, sous l'influence des alcalis, en acide nitrique et en glycérine.

2° La trinitroglycérine et la triacétine, qui constituent l'une et l'autre des corps gras, se formant et se dédoublant de la même manière, doivent posséder une constitution analogue. Si donc la trinitroglycérine représente de la glycérine dans laquelle 3 at. d'hydrogène ont été remplacés par trois atomes du groupe AzO^s , radical de l'acide azotique, la triacétine doit représenter de la glycérine dont 3 atomes d'hydrogène ont été remplacés par 3 atomes du groupe acétyle $\text{C}^s\text{H}^s\text{O}$, radical de l'acide acétique. Les formules suivantes expriment donc la constitution des deux composés dont il s'agit :



ce qui conduit pour la glycérine elle-même à la formule



Cette dernière formule, qu'on peut écrire



montre que la glycérine, alcool triatomique, est rapportée au type triatomique ou trois fois condensé

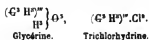
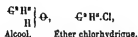


et que le radical triatomique glycéryle $(\text{G}^3 \text{H}^3)'''$, s'est substitué à 3 at. d'hydrogène dans 3 molécules d'eau rivées ensemble par l'effet de cette substitution.

Telle est la formule que j'ai proposée pour la glycérine, et telle est l'interprétation, nouvelle alors, que j'ai donnée des expériences de M. Berthelot et du fait découvert par M. Williamson. J'ajoute que cette formule et cette interprétation ont été adoptées depuis par la plupart des chimistes, et je vais montrer que ces vues théoriques ont formé le point de départ de mes propres travaux, et qu'elles n'ont pas été sans influence sur le développement théorique de la science depuis cette époque.

Dans la même note j'ai fait voir que les chlorhydriques étaient les éthers chlorhydriques de la glycérine, et qu'entre ce dernier composé et la trichlorhydrine, par exemple, on constate les mêmes relations qu'entre l'alcool et l'éther chlorhydrique.

En effet, si l'on compare la composition de l'alcool à celle du chlorure d'éthyle, on voit qu'en se transformant en éther chlorhydrique l'alcool perd les éléments de HO et gagne Cl . De même en se transformant en trichlorhydrine, la glycérine perd les éléments de 3HO et gagne 3Cl . Dans les deux cas le chlore se substitue au groupe HO . Les formules suivantes montrent ces relations :



Ayant été conduit ainsi à envisager la trichlorhydrine comme le trichlorure d'un radical triatomique, je me suis demandé s'il n'existait pas, en chimie organique, des composés chlorés possédant une constitution analogue à celle de la trichlorhydrine, et avec lesquels on pourrait former artificiellement des alcools triatomiques par des procédés semblables à ceux à l'aide desquels on peut régénérer la glycérine avec la trichlorhydrine.

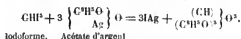
On connaît, en effet, divers composés de la forme $R''Cl^3$: l'éther chlorhydrique dichloré, la liqueur des Hollandais monochlorée, le chloroforme. Ce dernier composé a d'abord attiré mon attention. Je me suis rappelé qu'en le traitant par l'éthylate de soude, M. Kay avait réussi à obtenir un composé éthylique, sorte de triéthylène



dérivée de la glycérine



Si l'on compare la composition du corps éthylié à celle du chloroforme, on voit, en effet, que chaque atome de chlore de celui-ci y est remplacé par un atome du groupe C^2H^3O équivalent à HO . Réussirais-je à obtenir la triacétine correspondant à cette triéthylène en faisant agir le chloroforme, ou mieux l'iodoforme, sur l'acétate d'argent, comme le montre l'équation suivante?



Telle est la première expérience que j'ai tentée. Elle n'a point réussi. La triacétine correspondant à l'iodoforme n'existe point, ou du moins ne se forme pas

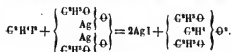
dans les conditions que je viens d'indiquer. Lorsque l'iodoforme réagit sur l'acétate d'argent, soit sec, soit délayé dans l'eau ou dans l'alcool, il se forme bien de l'iodure d'argent, mais il se dégage de l'oxyde de carbone pur, en même temps que de l'acide acétique est mis en liberté. On s'explique aisément le dégagement d'oxyde de carbone en tenant compte de la facilité avec laquelle la méthylglycérine, dont on voulait préparer l'acétine, doit se dédoubler en oxyde de carbone et en eau.



Cette tentative ayant échoué et les composés de la forme RCl^2 ne paraissant pas devoir se prêter facilement aux transformations que je voulais réaliser, j'ai eu recours aux composés de la forme RCl^3 . La liqueur des Hollandais s'est présentée tout d'abord. Je l'ai envisagée comme un chlorure diatomique pouvant former le point de départ d'une série de composés diatomiques eux-mêmes.

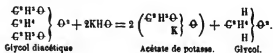
Les expériences que j'avais faites quelques années auparavant sur les iodures de butyle et d'éthyle, et qui m'avaient conduit à la découverte d'un nouveau procédé d'éthérification, ces expériences, dis-je, m'avaient appris que les iodures organiques se prêtent beaucoup plus facilement que les chlorures aux doubles décompositions. J'ai donc fait réagir l'iodure d'éthylène de Faraday $C^2H^2I^2$, correspondant à la liqueur des Hollandais $C^2H^2Cl^3$, sur une solution alcoolique de nitrate d'argent. La solution des deux corps ayant été chauffée pendant quelque temps, en vase clos, au bain-marie, il s'est formé un abondant précipité d'iodure d'argent; mais en même temps la liqueur est devenue fortement acide. Elle a été filtrée et sursaturée par la potasse. Il s'est formé un dépôt de nitre qui a été séparé par le filtre,

puis la solution alcoolique et alcaline a été chauffée de nouveau au bain-marie : nouveau dépôt d'une petite quantité de nitre. Enfin après ce traitement la liqueur a été neutralisée exactement par l'acide sulfurique, filtrée et distillée. Presque tout a passé avant 100°; mais à cette température il restait une petite quantité de liquide, et finalement le point d'ébullition s'est élevé jusqu'à 120°. Entre 110 et 120°, on a pu recueillir quelques gouttes d'une liqueur qui a paru plus épaisse que l'eau et qui possédait une légère saveur sucrée. L'analyse y signalait 24 pour cent de carbone. Telle est l'origine de la découverte du glycol; car le corps analysé était du glycol étendu d'eau. L'expérience dont je parle a été faite le 24 mars 1856, et les résultats qu'elle a donnés, tout incomplets qu'ils étaient, m'ont engagé à persévérer dans la voie dans laquelle j'étais entré. Au nitrate d'argent j'ai alors substitué l'acétate; et j'ai fait réagir sur ce sel sec l'iodure d'éthylène en poudre: il s'est manifesté immédiatement une réaction très-vive; d'épaisses vapeurs colorées par de l'iode se sont dégagées et se sont condensées en un liquide brun. De ce liquide on a séparé par distillation du glycol diacétique formé en vertu de la réaction suivante :



2 molécules d'acétate d'argent. Glycol diacétique.

Le glycol diacétique a été saponifié par la potasse : il s'est formé de l'acétate de potasse et du glycol a été mis en liberté.



Je tiens à bien faire comprendre la réaction qui donne naissance au glycol diacétique. Elle est fort importante au point de vue théorique.

On voit par l'équation indiquée plus haut qu'une molécule d'iodure d'éthylène réagit sur 2 molécules d'acétate d'argent : les 2 atomes d'iode se combinent à 2 atomes d'argent pour former 2 molécules d'iodure d'argent. Les deux molécules d'acétate d'argent ont donc perdu chacune un atome d'argent. Elles se décomposeraient complètement si le vide ainsi formé n'était immédiatement comblé par suite de la substitution du radical éthylène à ces 2 atomes d'argent. Or comme ce radical est indivisible, les 2 molécules d'acétate sont désormais rivées l'une à l'autre : l'éthylène a en quelque sorte empiété sur chacune d'elles. Il constitue un *radical diatomique* ; car il se substitue à 2 atomes d'argent, qui équivalent à 2 atomes d'hydrogène. Dans le glycol diacétique 2 molécules d'acétate d'argent ou, si l'on veut, 2 molécules d'acide acétique, se sont condensés en une seule molécule d'un ordre plus complexe que la molécule primitive de l'acide acétique. Et lorsque dans la saponification du glycol diacétique on remplace les deux radicaux acétyle par de l'hydrogène, le glycol qui résulte de cette réaction offre la même condensation moléculaire que la combinaison acétique dont il dérive. Il représente 2 molécules d'eau



rivées l'une à l'autre par la substitution du radical indivisible éthylène à 2 at. d'hydrogène. Telle est la signification de la formule rationnelle



que j'attribue au glycol. Par cette formule je ne cherche pas à représenter l'arrangement absolu des atomes. J'exprime seulement les liens de parenté, le mode de dérivation et certaines propriétés du glycol. Je ne prétends nullement qu'il existe entre les différents éléments du glycol une séparation aussi marquée que celle qui existe dans la formule. J'indique seulement que 2 atomes d'hydrogène, par exemple, sont contenus dans le glycol dans un autre état que les 4 autres atomes d'hydrogène et sont doués de propriétés différentes. Ce sont ces 2 atomes d'hydrogène qui ont remplacé les 2 groupes acétyle du glycol diacétique; à leur tour ils peuvent être remplacés facilement par un autre radical, comme le potassium, l'éthyle ou un groupe oxygéné : en un mot ce sont ces 2 atomes d'hydrogène qui, avec 2 atomes d'oxygène, ont été ajoutés au radical éthylène, lorsque celui-ci, par une série de réactions, s'est converti en glycol.

On voit donc que je ne donne pas la formule



comme l'expression d'une vérité démontrée; je la donne comme une hypothèse, mais comme une hypothèse utile et commode, en ce sens qu'elle facilite singulièrement l'interprétation des nombreuses réactions qu'offre le glycol.

Avant d'indiquer ces réactions d'une manière générale, j'ajoute qu'aujourd'hui il est facile de se procurer de grandes quantités de glycol en modifiant légèrement le procédé indiqué plus haut. A l'iodure d'éthylène j'ai bientôt substitué le bromure d'éthylène, dont il est facile de préparer des quantités considérables. L'acétate d'argent, sel très-dispendieux, peut

être remplacé avantageusement, comme l'a montré M. Atkinson, par l'acétate de potasse, dont on emploie une solution dans l'alcool faible. Lorsqu'on chauffe le bromure organique et l'acétate en quantités équivalentes, pendant quelques jours au bain-marie, il se dépose du bromure de potassium, et il se forme du glycol monoacétique, qu'on sépare par distillation fractionnée au bain d'huile. On a soin de recueillir à part ce qui passe entre 140 et 190°, et on saponifie cette portion par une solution bouillante et saturée d'eau de baryte, qu'on ajoute jusqu'à réaction franchement alcaline. Après avoir séparé l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, on évapore au bain-marie la liqueur filtrée, jusqu'à pellicule; on ajoute de l'alcool concentré, pour séparer la majeure partie de l'acétate de baryte formé; on filtre et on distille l'alcool au bain-marie. On place ensuite le ballon dans un bain d'huile, et on recueille à part ce qui passe entre 140 et 200°. De cette portion on sépare le glycol par distillation fractionnée. On peut considérer comme produit pur ce qui passe entre 190 et 200°.

On retire une quantité notable de glycol des liquides qui ont passé entre 100 et 140° et entre 140 et 190°, en faisant évaporer ces liquides dans de larges assiettes à une température peu élevée, jusqu'à ce qu'il reste un produit sirupeux qu'on soumet à la distillation.

Le glycol pur constitue un liquide parfaitement incolore, épais, doué d'une saveur sucrée. Il bout à 197°; sa densité à 0° est de 1,425; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,164.

Il est miscible en toutes proportions à l'eau et à l'alcool.

Il offre un ensemble de réactions analogues à celles de l'alcool proprement dit, dont il ne diffère que par un atome d'oxygène qu'il renferme en plus.

L'alcool n'est pas un composé isolé, mais il est devenu le point de départ et le type d'une nombreuse série de congénères : de même le glycol n'est pas l'unique corps de son espèce. J'ai découvert jusqu'ici trois autres combinaisons qui sont au glycol proprement dit ce que les alcools supérieurs de la forme $C^n H^{m+2} O$ sont à l'alcool proprement dit. Le tableau suivant donne la nomenclature et la composition des alcools monoatomiques et des glycols qui leur correspondent :

$C^2 H^6 O$, Alcool.	$C^2 H^6 O^2$, Glycol.
$C^3 H^8 O$, Alcool propylique.	$C^3 H^8 O^2$, Glycol propylénique propylglycol.
$C^4 H^{10} O$, Alcool butylique.	$C^4 H^{10} O^2$, Glycol butylénique butylglycol.
$C^5 H^{12} O$, Alcool amylique.	$C^5 H^{12} O^2$, Glycol amylnique amylglycol.

Les glycols propylénique, butylénique, amylnique, ont été obtenus à l'aide de procédés analogues à celui qui a servi à la préparation du glycol éthylénique : tous ont été obtenus par synthèse, à l'aide des hydrogènes carbonés correspondants. Le propylène, le butylène l'amylnène ont été convertis successivement en bromures, en composés acétiques, en glycols. Je n'entre point dans les détails de ces opérations, ni dans la description des propriétés individuelles de tous ces composés ; je me borne à une seule observation générale. Le nombre des glycols n'est évidemment pas limité à quatre, et des faits observés jusqu'ici, en ce qui concerne l'existence des glycols, on peut légitimement déduire cette conséquence qu'à chaque alcool monoatomique doit correspondre un glycol.

On sait, par les beaux travaux de M. Hermann Kopp, qu'il existe certaines relations entre les propriétés

physiques et particulièrement entre les points d'ébullition des composés homologues. C'est ainsi que le point d'ébullition des alcools monoatomiques s'élève par intervalles sensiblement égaux à mesure que l'on monte dans la série. On n'observe point cette régularité dans les glycols, qui forment une singulière exception à la loi des points d'ébullition. J'ai observé, en effet, que pour les quatre glycols actuellement connus le point d'ébullition s'abaisse au lieu de s'élever pour chaque addition de CH_2 . Voici, d'après mes expériences, les points d'ébullition des glycols :

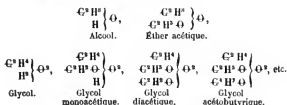
	Points d'ébullition.
Glycol.....	197° à 197°,5
Propylglycol.....	188° à 189°
Butylglycol.....	183° à 184°
Amylglycol.....	177°

Je signale cette anomalie sans chercher à l'expliquer.

Propriétés chimiques des glycols. — On sait qu'à un alcool donné correspondent une foule de composés qui s'y rattachent par des liens étroits de parenté. Des éthers simples, des éthers composés, des aldéhydes, des acides, des ammoniacs composés dérivent des alcools par des réactions ordinairement très-nettes et dans lesquelles nous voyons les radicaux alcooliques passer intacts d'une combinaison dans une autre ou se modifier par substitution.

J'ai dit plus haut que les glycols offraient des réactions comparables à celles des alcools, et je vais montrer maintenant qu'à chaque glycol correspondent, en effet, des dérivés analogues à ceux que je viens de mentionner. Remarquons même que le nombre de ces dérivés est plus considérable pour les glycols que pour les alcools : car, dans les circonstances où un alcool forme un composé, le glycol correspondant en donne deux ou même un plus grand nombre. En voici

des exemples : lorsque l'alcool et l'acide acétique réagissent l'un sur l'autre, il ne se forme qu'un seul composé, l'éther acétique. Dans le cas du glycol, deux composés peuvent prendre naissance : suivant qu'une ou deux molécules d'acide acétique entrent en combinaison avec ce corps, il se formera du glycol monoacétique ou diacétique. On le voit, la capacité de saturation du glycol est double de celle de l'alcool ordinaire. Bien plus, deux acides monobasiques différents peuvent réagir sur le glycol et former des éthers mixtes. Ainsi, là où l'alcool ne peut former qu'un seul composé, le glycol en peut former un grand nombre, comme le montrent les formules suivantes :



Lorsqu'on jette un morceau de sodium sur de l'alcool, le métal se dissout avec dégagement d'hydrogène, et il se forme de l'éthylate de soude. C'est le seul composé de ce genre qui puisse prendre naissance dans ces conditions.

Lorsqu'on fait réagir du sodium sur le glycol, le métal se dissout, et il se dégage de l'hydrogène comme dans la réaction précédente, mais on peut obtenir deux composés : le glycol monosodé



ou le glycol disodé



suivant les proportions du métal employé et la durée de l'expérience.

Je pourrais multiplier ces exemples; mais tels qu'ils sont, ils suffisent pour faire voir que le nombre des dérivés d'un glycol ou alcool diatomique est nécessairement plus considérable que le nombre des dérivés d'un alcool monoatomique. Ceci donne une idée de la multitude immense de combinaisons nouvelles dont la découverte des glycols permet d'enrichir la science.

Mais poursuivons la comparaison que nous voulons établir entre les propriétés des alcools et celles des glycols.

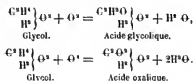
I. En s'oxydant, les alcools se convertissent en aldéhydes¹ et en acides. L'acide acétique est l'acide correspondant à l'alcool. Pareillement, les glycols se transforment en acides lorsqu'on les soumet à l'action des réactifs oxydants : les acides glycolique et oxalique correspondent au glycol ordinaire, dont ils dérivent par oxydation.

Voici les réactions qui donnent naissance à ces acides :

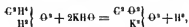
1° Lorsqu'on humecte du noir de platine avec du glycol, celui-ci s'oxyde rapidement et se convertit en acide glycolique, si l'on a soin de modérer la réaction en ajoutant préalablement au glycol une certaine quantité d'eau. Avec le glycol concentré, l'action est tellement vive que le mélange est porté à l'incandescence.

1. Je regarde comme probable que le glyoxal de M. Debus est une aldéhyde du glycol. On sait que le glyoxal se forme par l'action de l'acide nitreux sur l'alcool, et qu'il constitue un des produits de la décomposition spontanée de l'éther nitreux. M. Debus pense l'avoir obtenu en oxydant le glycol par l'acide nitrique. A cette occasion je ferai remarquer qu'au glycol doivent correspondre deux aldéhydes, savoir les composés $C^2 H^4 O^2$ et $C^2 H^2 O^2$ (glyoxal?), dont le premier serait un isomère de l'acide acétique.

2° Lorsqu'on mélange le glycol avec plusieurs fois son volume d'acide nitrique étendu d'eau, et qu'on chauffe doucement le mélange, une réaction très-vive se manifeste aussitôt : des torrents de vapeurs rouges se dégagent et le liquide renferme de l'acide glycolique et de l'acide oxalique¹. Ces deux acides prennent naissance en vertu des réactions suivantes :



3° Chauffé au bain d'huile avec de l'hydrate de potasse, le glycol se convertit en acide oxalique, en dégageant des torrents de gaz hydrogène pur.



A l'alcool correspond un acide monoatomique. Au glycol correspondent des acides diatomiques. Examinons de plus près le mode de génération de ces acides.

L'acide glycolique, que MM. Strecker et Socoloff ont obtenu les premiers, en soumettant le glycolle à l'action de l'acide nitreux, dérive évidemment du glycol par suite d'une réaction tout à fait analogue à celle qui convertit l'alcool en acide acétique. Et de même que dans cette dernière réaction on peut supposer que le radical éthyle C^2H^5 se modifie par substitution pour devenir de l'acétyle $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$, de même on peut admettre que, dans la transformation du glycol en acide glyco-

1. M. Debus a constaté également la formation de l'acide glyoxylique et celle du glyoxal dans cette expérience.

lique, le radical éthylène G^2H^4 se convertit en glycolyle G^2H^2O . Comme le glycol, l'acide glycolique



dérive du type diatomique



il est diatomique, mais il est à remarquer que de deux atomes d'hydrogène typique qu'il renferme, un seulement peut être remplacé par un métal. L'acide glycolique est monobasique, quoique diatomique. On peut exprimer cette double nature de l'acide glycolique en écrivant sa formule



Le produit le plus avancé de l'oxydation du glycol, l'acide oxalique

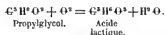


dérive de celui-ci, par suite de la transformation du radical éthylène G^2H^4 en oxalyle G^2O^2 . L'oxalyle renferme deux atomes d'oxygène ; il est fortement électro-négatif ; par opposition, les deux atomes d'hydrogène typique de l'acide oxalique sont fortement électro-positifs, et peuvent être remplacés tous deux par un métal. L'acide oxalique est à la fois diatomique et bibasique.

On voit par ces exemples que les termes diatomique et bibasique ne sont point synonymes. L'un marque la complication moléculaire, l'état de condensation du type auquel appartient un composé ; l'autre

exprime le pouvoir basique ou la capacité de saturation dans le sens le plus restreint du mot.

D'autres acides ont été obtenus par l'oxydation des glycols supérieurs. On a réussi en particulier à convertir le propylglycol en acide lactique en le soumettant à l'action oxydante de l'air en présence du noir de platine.

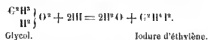


Comme l'acide glycolique, l'acide lactique est diatomique.

II. L'alcool ordinaire peut engendrer ce qu'on nomme des éthers simples. L'éther chlorhydrique ou le chlorure d'éthyle, $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$ représente le type de ce genre de composés.

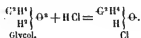
Le glycol engendre deux éthers chlorhydriques qui se forment dans les circonstances suivantes, analogues à celles qui donnent naissance au chlorure d'éthyle.

Lorsqu'on traite le glycol par le perchlorure de phosphore, une réaction très-vive se manifeste : il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se forme du chloroxyde de phosphore et de la liqueur des Hollandais. La liqueur des Hollandais est un éther chlorhydrique du glycol. L'iodure d'éthylène de Faraday est un éther iodhydrique du glycol, et de même que l'éther iodhydrique de l'alcool peut prendre naissance par l'action de l'acide iodhydrique sur l'alcool, l'iodure d'éthylène se forme lorsqu'on fait réagir le gaz iodhydrique sur le glycol. (Maxwell Simpson.)



Avec l'acide chlorhydrique les choses se passent autrement : en réagissant sur le glycol, cet acide n'en

sépare qu'une seule molécule d'eau et forme un composé chloré qu'on peut envisager comme le premier éther chlorhydrique du glycol. Ce composé, que j'ai nommé glycol monochlorhydrique ou chlorhydrine du glycol, prend naissance en vertu de la réaction suivante :



Si l'on compare la composition de cette chlorhydrine à celle du glycol, on voit que le chlore y tient la place du groupe HO. C'est pour exprimer ce mode particulier de substitution que dans la formule on a placé le chlore sous l'accolade. Nous reviendrons plus tard sur la chlorhydrine du glycol.

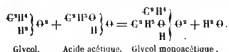
III. Le caractère le plus essentiel des alcools est la faculté qu'ils possèdent d'éthérifier les acides ; c'est-à-dire de s'y combiner en formant des composés neutres qu'on nomme éthers et dont la formation est toujours accompagnée de l'élimination d'une certaine quantité d'eau.

Les glycols possèdent ce caractère fondamental. Ils forment des éthers composés avec la plus grande facilité et dans les circonstances les plus variées. Voici les procédés qui ont été employés par moi-même et par MM. Maxwell Simpson et Lourenço, pour la préparation de ces éthers. Nous ne parlerons ici que du glycol éthylénique.

1° *Action des acides sur le glycol.* On porte le mélange des acides et du glycol à une température élevée, au bain d'huile, et on sépare par distillation fractionnée l'éther formé de l'excès d'acide.

Fait-on réagir dans ces conditions un acide monobasique sur le glycol, il arrive généralement qu'une seule molécule de cet acide, en réagissant sur le glycol,

forme un éther composé où un seul radical d'acide remplace un atome d'hydrogène du glycol. Ainsi lorsqu'on chauffe le glycol avec de l'acide acétique, il se forme de préférence du glycol monoacétique.



Mais par l'action prolongée d'un excès d'acide sur le glycol monoacétique celui-ci peut se transformer en glycol diacétique.



Rien n'empêche de faire réagir successivement deux acides monobasiques, sur le glycol, et de former ainsi des éthers renfermant les éléments de ces acides différents. Ainsi, par l'action de l'acide acétique sur le glycol, on peut préparer le glycol monoacétique, et en faisant réagir sur ce dernier un excès d'acide butyrique, on peut le convertir en glycol acéto butyrique.



Tel est le premier moyen qui se présente pour obtenir des éthers mixtes du glycol.

Dans certains cas on peut même chauffer le glycol avec un mélange de deux acides ; c'est ainsi qu'en faisant réagir sur ce corps à la fois de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique, M. Maxwell Simpson a obtenu l'acétochlorhydrine du glycol



qui représente la chlorhydrine dans laquelle l'atome d'hydrogène a été remplacé par le radical acétyle.

Les choses se passent différemment dans la réaction des acides bibasiques sur les glycols. En traitant le glycol par l'acide sulfurique M. Maxwell Simpson a obtenu un acide sulfoglycolique $\text{C}^2\text{H}^4\text{S}\text{O}^2$ comparable à l'acide sulfovinique. D'après M. Lourenço, lorsqu'on chauffe le glycol avec de l'acide succinique, deux produits prennent naissance, suivant la température à laquelle le mélange a été porté. Ces produits sont l'acide succinoéthylénique $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ et le glycol succinique. Ce dernier corps n'est autre chose que du glycol dans lequel les deux atomes d'hydrogène typique ont été remplacés par le radical diatomique succinyle $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^2$.

On peut donc le représenter par la formule



Quant à l'acide succinoéthylénique M. Lourenço le représente par la formule



dérivée du type triatomique



On peut appliquer le même point de vue à l'acide sulfoglycolique de M. Maxwell Simpson, en l'envisageant comme l'acide sulfoéthylénique

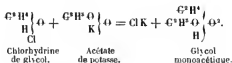


Seulement il faut remarquer que des deux atomes d'hydrogène typique de l'acide sulfoéthylénique un seul peut être remplacé par un métal. L'acide sulfoéthylénique est à la fois triatomique et monobasique.

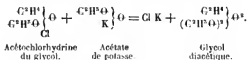
2° *Action du dibromure d'éthylène sur les sels d'argent.* C'est ce procédé qui m'a d'abord servi à obtenir le glycol diacétique. Je l'ai appliqué à la préparation des éthers composés de tous les glycols. Ce que j'en ai dit au commencement de cette leçon me dispense d'entrer ici dans plus de détails à ce sujet.

3° *Action de la chlorhydrine du glycol ou de ses dérivés sur les sels d'argent ou sur les sels de potasse en solution alcoolique.* Deux exemples suffiront pour montrer l'emploi qu'on peut faire de la chlorhydrine ou de ses dérivés pour la préparation des éthers composés du glycol.

On fait réagir la chlorhydrine sur une solution alcoolique d'acétate de potasse : il se forme du chlorure de potassium et du glycol monoacétique



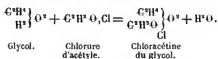
On fait réagir l'acétochlorhydrine du glycol sur l'acétate de potasse en solution alcoolique : il se forme du chlorure de potassium et du glycol diacétique.



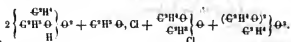
Rien n'empêche de remplacer dans cette expérience l'acétate de potasse par un sel analogue, le butyrate, par exemple, et d'obtenir par ce moyen des éthers mixtes

du glycol. Les sels d'argent se prêtent encore plus facilement à toutes ces réactions que les sels de potasse. (Maxwell Simpson.)

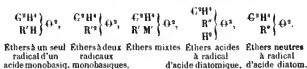
4° *Action des chlorures à radicaux d'acides sur le glycol.* — M. Lourenço a montré que lorsqu'on traite le glycol par le chlorure d'acétyle, il se forme du glycol acétochlorhydrique, selon l'équation :



La chloracétine du glycol prend aussi naissance, d'après M. Lourenço, en même temps que le glycol diacétique, lorsqu'on traite le glycol monoacétique par le chlorure d'acétyle.



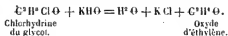
En résumé, abstraction faite de la chlorhydrine et de ses dérivés, qui appartiennent à des types mixtes, les éthers composés du glycol offrent une composition représentée par les formules générales suivantes :



IV. L'éther ordinaire est l'anhydride de l'alcool, car il prend naissance par la déshydratation de ce dernier corps. Le glycol peut être transformé en un composé qu'on peut envisager comme son véritable éther, car il renferme les éléments du glycol, moins 1 molécule d'eau. Ce composé est l'oxyde d'éthylène $\text{C}^{\text{H}^4} \text{H}^3 \text{O}$.

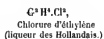
Chose curieuse, l'oxyde d'éthylène ne se forme point lorsqu'on traite le glycol par des agents déshydratants tels que le chlorure de zinc. Dans ces circonstances on obtient, indépendamment d'autres produits, de l'aldéhyde, c'est-à-dire un isomère de l'oxyde d'éthylène. On serait donc tenté, d'après cette expérience, d'envisager l'aldéhyde comme l'éther du glycol, si l'on pouvait régénérer ce dernier corps ou ses combinaisons avec l'aldéhyde, comme on peut régénérer l'alcool ou ses combinaisons avec l'éther. Mais il n'en est point ainsi, et l'on est conduit à admettre qu'en se déshydratant sous l'influence du chlorure de zinc, le glycol éprouve un changement moléculaire tel qu'il se convertit en un corps appartenant à une autre série.

C'est la chlorhydrine du glycol qui fournit le vrai éther du glycol en se dédoublant sous l'influence de la potasse. Cette expérience est des plus curieuses. A peine les deux corps sont-ils en contact que la réaction commence; sous l'influence d'une douce chaleur elle devient très-énergique: du chlorure de potassium se dépose, et il se dégage un gaz ou plutôt une vapeur inflammable, qui se condense en un liquide incolore et très-mobile, sous l'influence d'une basse température. Ce produit est l'oxyde d'éthylène. La réaction qui lui donne naissance est exprimée par l'équation suivante :



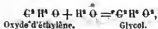
L'oxyde d'éthylène constitue un liquide incolore bouillant à 13°; miscible à l'eau en toutes proportions; comme son isomère l'aldéhyde, il réduit les sels d'argent. Sa solution aqueuse, mêlée à du noir de platine,

s'acidifie rapidement en se transformant en acide glycolique. J'ai nommé ce corps oxyde d'éthylène, parce qu'il se comporte comme un véritable oxyde. C'est le composé oxygéné correspondant à la liqueur des Hollandais, découverte en 1795 par Deimann, Troostwyk, Bondt et Lauwerenburgh. L'oxyde d'éthylène représente en effet de la liqueur des Hollandais dans laquelle le chlore a été remplacé par une quantité équivalente d'oxygène.



Et remarquez qu'il ne s'agit point ici d'une simple analogie de formules. Je vais prouver que l'oxyde d'éthylène se comporte comme un oxyde anhydre de la chimie minérale. Il se combine à l'eau pour former un hydrate, qui est le glycol; il se combine directement aux acides pour former des composés analogues aux sels; il est capable de déplacer de leurs combinaisons salines certains oxydes minéraux, propriété qui met dans tout son jour son caractère basique. Mais développons ces divers points.

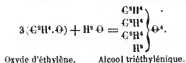
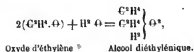
Lorsqu'on chauffe pendant plusieurs jours, au bain-marie et en vase clos, de l'oxyde d'éthylène avec de l'eau, les deux corps se combinent directement: l'oxyde d'éthylène s'hydrate et se convertit en glycol.



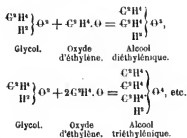
Mais le glycol n'est pas le seul produit de cette réaction. Chose remarquable; en même temps que par la combinaison d'une molécule d'oxyde d'éthylène avec 1 molécule d'eau du glycol prend naissance, 2 et même 3 molécules d'oxyde d'éthylène se combinant à 1 seule

molécule d'eau, forment des hydrates particuliers que j'ai nommés *alcools polyéthyléniques*.

Les équations suivantes rendent compte de la formation de ces alcools.

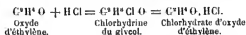


M. Lourenço a obtenu le premier l'alcool diéthylénique, qu'il avait désigné sous le nom d'*éther intermédiaire du glycol*. Il l'a préparé en faisant réagir du dibromure d'éthylène sur le glycol. Un moyen très-commode pour obtenir les alcools polyéthyléniques consiste à chauffer l'oxyde d'éthylène avec le glycol lui-même ; les 2 corps se combinent en plusieurs proportions pour former les alcools diéthylénique, triéthylénique, tétréthylénique.



Si l'oxyde d'éthylène se combine directement à l'eau, au glycol, à l'alcool même, il s'unit plus facilement encore aux acides. Mis en contact à la température or-

dinaire avec de l'acide chlorhydrique, il s'y combine pour former la chlorhydrine du glycol.

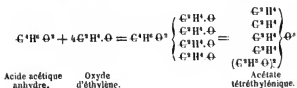
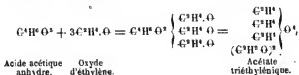
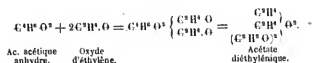


Remarquons que ce dernier composé peut être envisagé comme du chlorhydrate d'oxyde d'éthylène. L'oxyde d'éthylène y joue le rôle de base et en est immédiatement déplacé par une base plus forte telle que la potasse. (Voy. à la page 124 la préparation de l'oxyde d'éthylène.)

L'oxyde d'éthylène s'unit à l'acide sulfurique, même étendu, avec une extrême énergie. Il résulte de cette combinaison un liquide incolore, épais, presque neutre, qui renferme probablement du sulfate d'oxyde d'éthylène.

L'oxyde d'éthylène se combine à l'acide acétique anhydre ou hydraté. Lorsque la combinaison a lieu entre 2 molécules d'acide hydraté $2(\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2)$, ou entre une molécule d'acide acétique anhydre $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^3$ et une molécule d'oxyde d'éthylène, il se forme du diacétate d'oxyde d'éthylène ou du glycol diacétique. Ce corps bout vers 190° , et lorsqu'il a été séparé par distillation, il reste un résidu notable qui renferme des combinaisons d'acide acétique et d'oxyde d'éthylène, dans lesquelles ce dernier corps est en excès, combinaisons qu'on peut envisager comme de véritables sels basiques d'oxyde d'éthylène. En soumettant à la distillation fractionnée le liquide dont il s'agit, j'ai pu isoler trois de ces combinaisons. La première, bouillant vers 250° , résulte de l'union d'une molécule d'acide acétique anhydre avec 2 molécules d'oxyde d'éthylène; la seconde, bouillant vers 290° , est formée par la combinaison de 1 mol. d'acide acétique anhydre avec

3 mol. d'oxyde éthylène ; enfin la dernière, qui a été distillée dans le vide, résulte de l'union de 1 mol. d'acide acétique anhydre avec 4 mol. d'oxyde d'éthylène. On peut nommer ces corps acétate diéthylénique, acétate triéthylénique et acétate tétréthylénique : les équations suivantes rendent compte de leur formation.

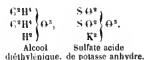


J'ajoute que si l'on remplace l'acide acétique anhydre par l'acide acétique hydraté, les résultats sont les mêmes, avec cette différence cependant que sur 2 molécules d'acide acétique qui entrent chaque fois en combinaison, 1 molécule d'eau est éliminée. Il est important de faire remarquer ici que ces acétates polyéthyléniques se forment aussi par l'action d'un excès d'oxyde d'éthylène sur le glycol diacétique ou l'acétate éthylénique (sel neutre).

Lorsqu'on saponifie les acétates polyéthyléniques par la potasse ou par la baryte, on forme un acétate de ces bases et on met en liberté l'alcool polyéthylénique

correspondant. Ainsi l'acétate tétréthylénique, par exemple, donne naissance dans ces conditions à de l'alcool tétréthylénique. On voit d'ailleurs qu'il suffit de remplacer dans les formules précédentes les 2 groupes acétyle par 2 atomes d'hydrogène pour retrouver les formules des alcools polyéthyléniques donnés plus haut. Je n'insiste pas sur ce point.

Mais voici un rapprochement qui me paraît digne d'intérêt et sur lequel M. Lourenço a déjà appelé votre attention à l'occasion de l'alcool diéthylénique¹. Il a comparé cet alcool au sulfate acide de potasse anhydre de M. Jacquelin. Les formules suivantes montrent les relations de composition qu'offrent ces deux corps qui possèdent, avec des propriétés si différentes, la même structure moléculaire.



Il existe en chimie minérale un certain nombre de composés qui renferment un nombre impair d'équivalents d'oxygène, leur composition étant exprimée par les formules de l'ancienne notation. Tels sont outre le sulfate acide de potasse anhydre :



le bichromate de potasse,



le borax fondu,



1. *Comptes-rendus*.

le pyrophosphate de soude,



Dans toutes ces formules l'oxygène entre avec l'équivalent 8, et l'on voit qu'il serait impossible de les traduire dans la nouvelle notation, où l'oxygène figure avec le poids atomique 16, sans avoir des fractions d'atome. Pour remédier à cet inconvénient, il faut doubler les formules dont il s'agit, ce qui a paru arbitraire à beaucoup de chimistes.

Aujourd'hui que nous connaissons, en chimie organique, des combinaisons à radicaux multiples, cet embarras disparaît : il est impossible en effet de méconnaître une certaine analogie de structure entre les composés minéraux que nous venons d'indiquer et les alcools polyéthyléniques ou leurs dérivés. Tous ces corps appartiennent à des types condensés, renferment des radicaux multiples, et ne diffèrent que par la nature et les fonctions de ces radicaux. Il me semble qu'on peut exprimer par les formules suivantes la composition de ces combinaisons minérales :



Bichromate
de potasse.



Borax fondu.



Pyrophosphate
de soude.

J'ai fait remarquer plus haut que les acétates diéthylénique, triéthylénique, tétréthylénique pouvaient être envisagés comme des acétates basiques d'oxyde d'éthylène. Ces combinaisons se forment, en effet, comme les sels basiques de la chimie minérale, par l'action d'un excès d'oxyde d'éthylène sur l'acide ou sur le sel (l'éther) neutre. N'est-il pas permis de penser que l'existence de ces combinaisons, dont la constitution

est si simple et qui se rattachent d'une manière si naturelle au glycol, jette quelque lumière sur la constitution des sels basiques de la chimie minérale?

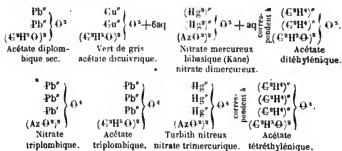
Jusqu'ici, il a été difficile de rattacher ces sels, dans la théorie des types moléculaires, aux sels neutres eux-mêmes. On a admis que l'excès d'oxyde jouait dans les sels basiques le rôle de l'eau de cristallisation, supposition difficile à admettre si l'on envisage l'eau de cristallisation, comme quelque chose qui s'ajoute à la molécule chimique proprement dite et qui est placé en dehors.

Aujourd'hui, cet embarras va disparaître, si l'on admet que les sels basiques de la chimie minérale possèdent une constitution analogue à celles des acétates polyéthyléniques, que l'excès de base entre dans la constitution de la molécule chimique elle-même, qu'en un mot ces sels basiques renferment des radicaux multiples et appartiennent à des types condensés.

L'analogie entre certains sels basiques et les acétates polyéthyléniques est d'autant plus étroite que les métaux qui entrent dans la composition de ces sels peuvent être considérés comme diatomiques, ainsi que M. Cannizzaro l'a fait remarquer le premier. En effet, les considérations tirées de la densité de vapeur des radicaux organo-métalliques formés par le zinc, le plomb, le mercure, etc., et de la densité de vapeur des chlorures volatils, prouvent que les équivalents de ces métaux doivent être doublés, et il est à remarquer que ces poids atomiques doubles se confondent avec les nombres proportionnels thermiques de M. Regnault¹.

1. En s'appuyant sur les données déduites de la loi de Dulong et Petit, M. Regnault a proposé de dédoubler les équivalents de l'hydrogène, du potassium, du sodium et de l'argent, en conservant les

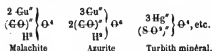
M'appuyant sur ces considérations, je vais choisir parmi les différents genres de sels basiques quelques-uns des plus connus et des mieux définis, et je vais montrer qu'on peut exprimer leur composition d'une manière très-simple en les rapportant à des types condensés, comme on l'a fait plus haut pour les acétates polyéthyléniques.



autres. Il fait remarquer avec raison que les nombres ainsi obtenus ne représentent plus les vrais équivalents, et propose de les nommer *nombres proportionnels thermiques*. Dans la table I, on a réuni les nombres proportionnels thermiques d'un certain nombre de corps rapportés à l'hydrogène = $\frac{1}{2}$. Ces nombres présentent entre eux exactement les mêmes rapports que ceux qui sont inscrits dans la table II, et qui représentent les poids atomiques des mêmes corps, rapportés à l'hydrogène = 1.

I.		II.	
Nombres proportionnels thermiques.	Symboles.	Poids atomiques.	Symboles.
Hydrogène	$\frac{1}{2}$	1	H
Oxygène	8	16	O
Carbone	6	12	C
Potassium	$\frac{39}{2}$	39	K
Sodium	$\frac{23}{2}$	23	Na
Argent	$\frac{108}{2}$	108	Ag
Calcium	20	40	Ca
Barium	68,5	137	Ba
Zinc	33	66	Zn
Plomb	103,5	207	Pb
Cuivre	31,5	63	Cu
Mercure	100	200	Hg

On peut exprimer par des formules analogues la composition de certains carbonates et sulfates basiques.



Ajoutons que les sels basiques renfermant des métaux triatomiques, tels que le bismuth, correspondent aux éthers de la glycérine.

Je ne donne point toutes ces formules comme l'expression de vérités démontrées; je les donne comme des hypothèses; mais ces hypothèses ne me paraissent ni superflues, ni stériles : car elles dévoilent des liaisons cachées entre les composés minéraux et les combinaisons organiques; elles montrent que les mêmes vues théoriques peuvent s'appliquer aux uns et aux autres; elles viennent à l'appui d'une proposition que tout le monde a énoncée, que peu de personnes ont entrepris de démontrer d'une manière sérieuse, savoir qu'il n'y a qu'une chimie et que les lois relatives à la composition et à la structure moléculaire des combinaisons organiques s'appliquent aussi aux composés minéraux.

Vous souvient-il d'avoir lu, dans un livre classique, le passage suivant : « Si j'attache quelque prix à voir disparaître cette barrière inutile qui sépare encore les combinaisons des deux règnes, c'est précisément parce que j'ai la conviction intime et profonde que les progrès futurs de la chimie générale seront dus à l'application des lois observées dans la chimie organique¹. »

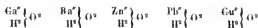
Je suis persuadé que l'auteur de la théorie des substitutions ne renierait pas aujourd'hui ce qu'il a écrit il y a vingt-cinq ans.

1. Dumas, *Traité de Chimie appliquée aux arts*, t. V.

Mais revenons à l'oxyde d'éthylène. Le caractère basique de cet oxyde se manifeste surtout dans l'expérience suivante : On ajoute de l'oxyde d'éthylène à une solution concentrée de chlorure de magnésium et on chauffe pendant quelques instants le mélange en vase clos au bain-marie, on l'abandonne à lui-même pendant quelques heures à la température ordinaire. On voit alors que le liquide s'est pris en masse : il s'est formé du chlorhydrate d'oxyde d'éthylène et il s'est séparé de la magnésie. Ainsi l'oxyde d'éthylène qui est déplacé de son chlorhydrate par la potasse précipite à son tour de la magnésie du chlorure de magnésium. N'est-il pas vrai que ce sont là les caractères d'une base proprement dite, et cette expérience ne fait-elle pas ressortir de la manière la plus évidente l'analogie qui existe entre l'oxyde d'éthylène et certains oxydes anhydres de la chimie minérale ? Pour mieux préciser cette analogie, nous dirons que l'oxyde d'éthylène doit être comparé aux oxydes renfermant des métaux diatomiques ¹, tels que le calcium, le barium, le zinc, le plomb, le cuivre, le mercure, etc. Ajoutons que s'il est permis de comparer l'oxyde d'éthylène $(C^2H^4)^O$ aux oxydes de ces métaux



leurs hydrates



deviennent les analogues du glycol



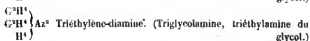
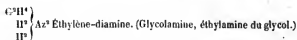
V. A l'alcool correspondent des bases qu'on a

1. Voir la note de la page 131.

nommées ammoniacales composées. Le glycol a aussi ses ammoniacales composées. En effet, de même que l'éthylène peut river l'une à l'autre deux molécules d'eau, en se substituant à deux atomes d'hydrogène, de même il peut river l'une à l'autre deux molécules d'ammoniaque. Par la substitution successive de 1, 2, ou 3 molécules d'éthylène à 2, 4 ou 6 atomes d'hydrogène dans cette double molécule ammoniacale



on a pu obtenir des bases éthyléniques correspondant aux bases éthyliques connues sous le nom d'éthylamine, de diéthylamine, de triéthylamine. Les formules suivantes représentent la composition de ces bases éthyléniques



Je ne fais qu'indiquer l'existence des bases éthyléniques que je n'ai point découvertes. C'est aux recherches de MM. Cloëz et Hofmann que l'on doit la connaissance de tous ces faits auxquels les travaux classiques de M. Hofmann ont donné, en même temps qu'un développement magnifique, leur vraie interprétation.

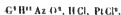
Mais voici des phénomènes qui sont, peut-être, plus inattendus que les précédents : L'oxyde d'éthy-

lène et l'ammoniaque s'unissent directement et avec dégagement de chaleur, pour former des bases oxygénées qui possèdent une constitution particulière.

Lorsqu'on introduit de l'oxyde d'éthylène dans deux ou trois fois son volume d'ammoniaque aqueuse et qu'on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques minutes, il s'échauffe spontanément et semble entrer en ébullition. Le résultat de cette réaction est un liquide alcalin qu'on débarrasse de l'excès d'ammoniaque en l'évaporant au bain-marie. Il reste un liquide sirupeux, très-alcalin, dont j'ai séparé jusqu'à présent deux bases distinctes. L'une d'elles forme avec l'acide chlorhydrique un sel soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, cristallisable en magnifiques rhomboèdres et renfermant



L'autre forme un chlorhydrate incristallisable ou ne cristallisant que très-difficilement; mais ce chlorhydrate en se combinant au chlorure de platine forme un sel double cristallisable en beaux prismes rhomboïdaux qui renferment

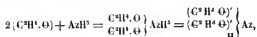


On le voit, les bases dont il s'agit sont formées par l'addition directe des éléments de l'ammoniaque aux éléments de deux ou de trois molécules d'oxyde d'éthylène, *sans qu'il y ait élimination d'eau*.

Il semble donc que ces bases oxygénées renferment de l'ammoniaque toute formée selon l'ancienne hypothèse de Berzelius. Néanmoins on peut les rattacher au type ammoniacal si l'on suppose que l'oxyde d'éthylène, qui est diatomique, en s'ajoutant à un atome d'hydrogène de l'ammoniaque, devient monoatomique, et que le groupe monoatomique

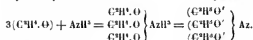


ainsi formé prend la place d'un atome d'hydrogène de l'ammoniaque. Les formules suivantes rendent compte de cette manière de voir, ainsi que du mode de formation des bases oxyéthyléniques.



Oxyde d'éthylène.

Dioxéthylénamine.



Oxyde d'éthylène.

Trioxéthylénamine.

Jusqu'ici je n'ai pas encore obtenu la base $C^2H^4OAzH^3$ isomérique avec l'aldéhyde-ammoniac. Peut-être se formera-t-elle par l'action de l'ammoniaque sur la chlorhydrine du glycol¹.

J'ai à peine besoin de faire remarquer que ces bases oxyéthyléniques diffèrent notablement, quant à leur mode de formation et à leur constitution, des bases artificielles actuellement connues, et qu'elles constituent un nouveau type auquel sans doute on pourra rattacher par la suite un certain nombre d'alcaloïdes oxygénés naturels.

Arrivé au terme de cette longue exposition, je vais me résumer et je vais essayer de tirer de tout ce qui précède quelque enseignement général. Il me semble que mes recherches sur les glycols ont donné une preuve expérimentale bien saisissante de ce fait: qu'il existe en chimie organique des groupes composés capables de prendre la place de 2 at. d'hydrogène, équivalant par conséquent à 2 atomes monoatomiques et que, par cette raison, on est en droit de qualifier de diatomiques. J'ai montré, en effet, par des expériences qui n'admettent nulle autre interprétation, que le gaz

1. Voir à cet égard *Répertoire de chimie pure*, t. I, p. 113.

oléifiant $G'H^*$ se substitue à Ag^* dans 2 molécules d'acétate d'argent, et que par conséquent il peut se substituer aussi à H^* dans 2 molécules d'eau



ou dans deux molécules d'ammoniaque. Le bromure d'éthylène est donc formé par l'union de deux atomes de brome au radical diatomique éthylène. D'ailleurs la nature diatomique de celui-ci se manifeste non-seulement lorsqu'il se substitue à 2 atomes d'argent, mais encore lorsqu'il se combine à 2 atomes de chlore pour former la liqueur des Hollandais. C'est ainsi que se trouve justifiée la formule $(G'H^*)^2 Cl^*$ que j'ai proposée pour la liqueur des Hollandais, et celle qu'on en déduit pour le glycol



Les expériences relatives à la formation de ce glycol et l'interprétation que j'ai cru pouvoir leur donner ont, sinon introduit dans la science, du moins précisé et considérablement développé la *théorie des radicaux polyatomiques*. Le germe de cette théorie existait avant 1856; mais il me semble que depuis mes travaux sur les glycols elle a acquis une importance qui a aidé aux progrès de la chimie organique depuis cette époque.

D'un autre côté, n'est-il pas permis de penser que l'existence bien démontrée des *radicaux composés polyatomiques* constitue un argument bien solide en faveur de l'existence d'*éléments polyatomiques*? En effet, les radicaux composés de la chimie organique ne sont que les représentants des radicaux simples de la chimie minérale. Comment n'y aurait-il pas, parmi ces der-

niers, parmi les corps non métalliques et *parmi les métaux eux-mêmes*, des molécules indivisibles, des atomes possédant le pouvoir bibasique du gaz oléfiant, du radical $C'H$? Ces éléments polyatomiques existent. L'oxygène, le soufre, le calcium, le zinc, le plomb, etc., sont diatomiques. Un atome d'oxygène se combine à 2 atomes d'hydrogène et peut se substituer à 2 atomes d'un élément monoatomique. Telle est l'interprétation la plus simple de ce fait capital que 1 volume d'oxygène exige pour former de l'eau 2 vol. d'hydrogène. Telles sont aussi les considérations qui m'ont engagé à revenir, avec Gerhardt, à l'ancienne formule de l'eau H^2O , et à adopter les équivalents et la notation dont j'ai fait usage dans cette leçon.



DE LA SYNTHÈSE
EN
CHIMIE ORGANIQUE

PAR
M. BERTHELOT
MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

LEÇON PROFESSÉE A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

LE 18 MARS 1880

I.

MESSIEURS,

« La chimie, en soumettant à des expériences les différents corps de la nature, a pour objet de les décomposer et de se mettre en état d'examiner séparément les différentes substances qui entrent dans leur combinaison.... La chimie marche donc vers son but et vers sa perfection en divisant, subdivisant et resubdivisant encore....' » Ces paroles de Lavoisier vous montrent comment il a cherché à fonder la chimie sur l'étude des décompositions successives que les corps peuvent éprouver, et comment il a pris pour base de la science le terme extrême de ces décompositions, c'est-à-dire les corps simples : il fut ainsi conduit, il y a trois quarts de siècle, à définir la chimie *la science de l'analyse*.

Mais cette définition est incomplète; elle laisse de côté la moitié du problème. En effet, lorsque nous avons pénétré l'essence des corps pondérables par la voie des décompositions successives, nous sommes conduits à recomposer ce que nous avons séparé, à refaire les corps que nous venons de détruire : c'est cette puissance de formation synthétique qui assigne à la chimie son caractère véritable, c'est elle qui la distingue des autres sciences naturelles, fondées sur une pure anatomie, et qui lui assure un plus haut degré de certitude. On voit

1. Lavoisier, *Traité de Chimie*, t. I, p. 193 et 194, 2^e édit.; 1793.

par là que s'il est vrai de dire que l'analyse donne à la chimie son point de départ, cependant ce n'est pas l'analyse qui en marque le but et la destination : la chimie est aussi *la science de la synthèse*.

Analyse et synthèse, telles sont en définitive les deux faces opposées de la conception chimique de la nature.

C'est ce que nous allons développer par des exemples empruntés à l'étude de quelques substances naturelles; nous tâcherons de montrer suivant quels degrés on procède à cette étude, sous le double point de vue de l'analyse et de la synthèse chimiques, qu'il s'agisse de matières minérales, ou, ce qui est plus délicat, de matières organiques.

II.

Plaçons-nous d'abord au point de vue analytique, et commençons par soumettre à nos expériences une matière minérale, le granit, par exemple. On reconnaît à première vue que le granit est formé par l'assemblage de trois substances distinctes et juxtaposées, savoir : une matière cristalline, blanche et opaque, désignée sous le nom de feldspath; des paillettes brillantes et feuilletées, formées par le mica; enfin de grosses aiguilles hexagonales, dures et transparentes, c'est le quartz ou cristal de roche. Ces trois substances peuvent être séparées les unes des autres à l'aide de procédés mécaniques, qui détruisent l'assemblage, sans faire subir aucune altération chimique aux corps qui le constituent. En procédant ainsi, on obtient chacun de ces derniers avec des propriétés constantes et définies. Le genre de séparation mis en œuvre constitue l'analyse immédiate : les produits auxquels elle donne naissance sont tels, que leur simple mélange représente la matière

minérale primitive. C'est le premier degré dans l'ordre des études analytiques.

Si l'on veut pousser plus avant, aussitôt se présente un nouveau problème, d'un genre tout à fait différent du premier : il s'agit maintenant de décomposer complètement le quartz, le mica, le feldspath et de résoudre ces corps dans leurs éléments. C'est à quoi l'on parvient en soumettant chacun de ces corps à des actions nouvelles capables de le détruire. Le quartz se résout en deux éléments, savoir, un gaz contenu dans l'atmosphère, l'oxygène, et une substance solide, fixe, cristalline et noirâtre, le silicium ; de son côté, le feldspath se décompose d'abord en silice, en potasse, en alumine ; puis la potasse fournit un gaz, l'oxygène, et un métal, le potassium ; l'alumine fournit un gaz, l'oxygène, et un autre métal, l'aluminium ; la silice enfin fournit de l'oxygène et du silicium. Tel est le terme extrême de l'analyse, dans l'état présent de nos connaissances chimiques. Ce second degré est essentiellement distinct du premier. En effet, le feldspath, le quartz, le mica étaient les composants prochains et visibles du granit ; au contraire, nous n'apercevons plus aucun caractère commun, aucune relation apparente entre le quartz et l'oxygène ou le silicium qui résultent de sa décomposition, entre le feldspath et l'oxygène, le potassium ou l'aluminium, etc., si ce n'est en envisageant la suite des opérations par lesquelles l'analyse nous a conduit de proche en proche jusqu'à son degré définitif.

Appliquons les mêmes idées à l'analyse chimique des êtres organisés. Examinons un fruit, un citron par exemple. Cette matière n'est pas simple ; de même que le granit, le citron est un agrégat. Ici encore l'analyse procède par phases successives. Exprimons d'abord le citron ; nous obtiendrons deux matières nou-

velles : l'une liquide, douée d'un goût acide et sucré, c'est le jus du fruit ; l'autre, solide et odorante, c'est l'enveloppe du fruit. Étudions-les séparément. En soumettant la partie liquide à l'analyse, de façon à isoler les matières qu'elle renferme, sans cependant leur faire éprouver d'altération, nous la résoudrons dans un certain nombre de matériaux primitifs ou principes immédiats, tels que l'acide citrique, auquel est due la saveur acide, le sucre de raisin et le sucre de canne, dans lesquels réside le goût sucré, une substance analogue à l'albumine, des sels, etc., enfin de l'eau, qui tient en dissolution les matières précédentes. L'acide citrique, le sucre de raisin, le sucre de canne, etc., en un mot chacun des corps isolés par cette première analyse est doué de propriétés constantes et définies : on ne saurait le séparer en plusieurs substances nouvelles, sans faire disparaître toutes ses propriétés.

L'enveloppe, soumise à une analyse semblable, se résout également en plusieurs matières distinctes, savoir : une huile volatile et essentielle, qui communique au fruit son odeur pénétrante ; un principe jaune, soluble dans l'éther, et qui colore en jaune le citron ; une matière ligneuse, dont la masse représente la presque totalité de l'enveloppe, etc. Chacun de ces principes possède encore des propriétés constantes et définies, correspondantes à celle de l'ensemble dont il est tiré. C'est l'assemblage des matériaux que l'analyse sépare du jus du citron et de son enveloppe, c'est-à-dire l'acide citrique, le sucre de raisin, l'eau, l'essence de citron, le ligneux, etc., c'est cet assemblage, dis-je, qui constitue le fruit primitif ; chacune des actions propres que le fruit exerce sur nos sens doit être attribuée, soit à quelqu'un de ces matériaux envisagés isolément, soit à leur association. En les isolant, l'analyse atteint son premier terme.

C'est alors qu'elle en vient à attaquer le second problème posé tout à l'heure pour le quartz et pour le feldspath, c'est-à-dire qu'elle entreprend de décomposer les principes immédiats eux-mêmes et de rechercher quels sont les éléments qui les constituent. L'analyse résout aisément cette seconde question : elle établit que l'essence de citron renferme deux éléments, le carbone et l'hydrogène ; que les sucres et l'acide citrique en contiennent trois, le carbone, l'hydrogène et l'oxygène ; enfin, que la matière albumineuse est formée de quatre éléments, le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Tels sont en définitive les éléments fondamentaux des matières organiques contenues dans le citron que nous avons examiné. Dans l'étude de ce fruit, ils marquent le terme extrême de l'analyse chimique.

Étendons maintenant à tous les êtres matériels, par la pensée et par l'expérience, les résultats particuliers que nous avons déduits de l'étude du granit et de celle du citron, et nous serons conduits à décomposer ces êtres en traversant deux degrés successifs. Nous reconnaitrons d'abord qu'ils sont formés par l'assemblage d'un certain nombre de principes immédiats. Chacun de ces principes possède des caractères définis, invariables, qu'il ne peut perdre sans changer de nature. Tout changement dans l'un de ces principes suffit pour altérer plus ou moins profondément le tout dont il fait partie ; réciproquement, tout changement dans un être matériel répond à un changement dans un ou dans plusieurs de ces principes, au point de vue de leur nature ou de leur proportion. Bref, c'est l'agrégation de ces principes, sous des apparences et dans des proportions diverses, qui constitue les minéraux, les végétaux et les animaux.

Dès que l'analyse est parvenue à ce premier terme, elle porte ses efforts ultérieurs sur les principes immé-

diats eux-mêmes, et, pénétrant toujours plus profondément, elle finit par les ramener à un certain nombre d'éléments indécomposables. Mais la première analyse respectait la nature propre des principes naturels; elle se bornait à les isoler, à les séparer les uns des autres, en modifiant seulement leur arrangement, et en dénouant aussi subtilement que possible les liens qui les tenaient assemblés. Au contraire, la seconde analyse, celle qui veut atteindre les corps simples, appelant à son secours les agents les plus violents, attaque et dénature les matériaux primitifs; elle en poursuit systématiquement la destruction complète, jusqu'à ce qu'elle ait isolé des éléments, c'est-à-dire des êtres incapables d'éprouver une décomposition nouvelle. A ces derniers s'appliquent avec vérité les paroles de Lucrèce :

Namque eadem cælum, mare, terras, flumina, solem
Constituunt, eadem fruges, arbusta, animantes;
Verum aliis, alioque modo commista noventur....¹.

Analyse immédiate, analyse élémentaire, voilà la double base sur laquelle s'appuie l'étude chimique des décompositions que peuvent éprouver les êtres naturels.

III.

En nous bornant à l'analyse, nous ne saurions parvenir à une connaissance parfaite de la nature, et notre esprit ne serait point entièrement satisfait. En effet, pour connaître réellement la nature des êtres, tels que le quartz, le feldspath, en un mot, les principes immédiats, il ne suffit pas de les détruire, il faut pouvoir les composer. S'il est vrai que l'analyse a été

1. T. Lucrétii Cari, *De rerum Naturâ*, 4, 820.

complète, si elle nous a révélé tous les éléments des choses, toutes les lois qui président à leurs transformations, la synthèse doit se déduire de cette analyse même.

« Savoir, c'est pouvoir. » C'est précisément la connaissance des lois en vertu desquelles tous les principes naturels se résolvent en corps élémentaires, par une suite régulière de décompositions, qui doit permettre, et qui permet, en effet, de renverser le problème. Arrivé au terme de son œuvre analytique, le chimiste se propose de recomposer ce qu'il a détruit; il prend pour point de départ le degré extrême de ses analyses, c'est-à-dire les corps simples, et il s'efforce de les unir entre eux et de reformer par leur combinaison ces mêmes principes naturels qui constituent tous les êtres matériels. Tel est donc l'objet de la synthèse chimique. Pour en mieux montrer la nécessité, le caractère et la portée, nous allons citer un certain nombre de faits empruntés à la chimie minérale.

L'analyse du sel marin conduit à le décomposer en deux éléments, le chlore et le sodium: les propriétés de ces deux éléments ne présentent aucune analogie avec celles du sel marin. En effet, d'une part, le chlore est un gaz jaune, doué de propriétés décolorantes et d'une extrême activité chimique; d'autre part, le sodium est un métal, doué d'un aspect argentin, plus léger que l'eau, apte à décomposer ce liquide dès la température ordinaire. On voit combien ces éléments ressemblent peu au sel marin, matière solide, blanche, cristalline, dissoluble dans l'eau, etc. Au premier abord, il est difficile de concevoir comment des corps doués de propriétés aussi peu semblables à celles du sel marin en sont cependant les seuls et véritables éléments; l'on serait porté à croire à l'intervention de quelque autre composant que l'analyse aurait été impuissante à nous révéler. Cependant le chlore et le so-

dium sont bien les seuls éléments contenus dans le sel marin. La synthèse a levé toute espèce de doute à cet égard; car elle a établi que le chlore et le sodium peuvent de nouveau entrer en combinaison, perdre leurs qualités propres, et reconstituer le sel marin avec ses caractères primitifs. Il est donc démontré que le composé se trouvait réellement en puissance, avec toutes ses qualités, dans les corps composants mis en évidence par l'analyse. Mais la synthèse seule a pu donner cette démonstration.

Elle n'est pas moins efficace si l'on applique à la reproduction de quelques-uns des principes du granit, c'est-à-dire de la substance minérale dont on a développé plus haut les décompositions. On parvient, en effet, à reproduire le quartz par la combinaison du silicium et de l'oxygène; on sait obtenir ce composé avec les mêmes propriétés qu'il possède dans la nature. On réussit également à former le feldspath en combinant le potassium, l'aluminium, le silicium et l'oxygène. En un mot, dans ces diverses circonstances, on sait refaire les corps, après les avoir décomposés.

L'expérience généralise ces premiers résultats; elle a été poussée assez loin pour que l'application des méthodes synthétiques aux substances minérales ne laisse plus aujourd'hui aucun doute, du moins quant aux idées fondamentales. Il suffit, dans la plupart des cas, de connaître la nature et la proportion des corps simples qui entrent dans la composition d'un principe, pour en déduire les procédés réguliers à l'aide desquels on reproduira de toutes pièces le composé naturel. Ce qui assure le succès des expériences, c'est le grand nombre des éléments minéraux, opposés au peu de variété des proportions suivant lesquelles ils s'unissent et à la stabilité des composés qui résultent de leur combinaison.

En général, la chimie minérale peut vérifier ainsi par la synthèse les résultats de ses analyses, et procéder tour à tour suivant les deux méthodes, dont la réunion est indispensable pour constituer une science définitive.

Cependant il est essentiel d'observer que la portée de la méthode synthétique n'est pas exactement la même que celle de la méthode analytique. Tandis que la méthode analytique comprend à la fois la séparation des êtres matériels en principes immédiats et la décomposition de ces principes immédiats en corps élémentaires ; la méthode synthétique s'applique exclusivement à renverser le dernier résultat, c'est-à-dire à reproduire, au moyen des éléments, les principes immédiats chimiquement définis ; mais elle n'a point pour objet de reconstituer les roches et les terrains qui résultent de leur association naturelle. Ces roches et ces terrains ont été formés sous l'influence des agents mécaniques et géologiques, pour la plupart entièrement différents des forces moléculaires qui produisent les phénomènes chimiques. Expliquer la formation des roches et au besoin l'imiter, reproduire le granit par exemple, c'est l'œuvre du géologue et du minéralogiste. Mais la chimie ne saurait prétendre à autre chose qu'à former le quartz, le feldspath, en un mot les matériaux constitutifs des roches et des terrains naturels. C'est là une distinction essentielle que nous allons retrouver avec plus d'évidence encore dans la chimie organique.

IV.

Les problèmes généraux qui viennent d'être posés et définis à l'occasion des substances minérales se retrouvent également dans la synthèse des principes constitutifs des êtres vivants. Ils ont ici d'autant plus

d'intérêt, qu'ils comprennent l'intelligence et la reproduction des phénomènes chimiques accomplis dans les milieux organisés. Mais, en chimie organique, la solution de ces problèmes est loin d'être aussi évidente et aussi franchement acceptée qu'en chimie minérale. Dans l'étude des animaux et des végétaux, nos analyses sont encore bien imparfaites et ne fournissent à la synthèse qu'un appui chancelant. Aussi les idées relatives à la synthèse organique sont-elles demeurées obscures et controversées jusqu'à ces derniers temps.

Cet état d'imperfection de la chimie organique ne doit point nous surprendre. En effet, rien de plus étrange en apparence que les idées chimiques, dans leur application à un animal ou à un végétal. On a pu en juger par les faits relatifs à l'analyse du citron. A la place de ces organes si divers et disposés cependant pour une fin commune et déterminée, à la place de ces tissus élémentaires, formés de fibres et de cellules, à la place de ces derniers éléments visibles, dans lesquels l'analyse microscopique résout les diverses parties d'un être vivant, la chimie conçoit un assemblage indéfini de principes immédiats, tels que l'acide citrique, le ligneux, le sucre de raisin, l'essence de citron, etc., sortes d'êtres abstraits dont les caractères et les propriétés doivent être envisagés indépendamment des apparences qu'ils peuvent affecter dans l'être vivant. A la vérité, ces apparences et ces formes ne dépendent point des lois chimiques proprement dites ; mais les ensembles déterminés qui résultent de leur assemblage, les êtres vivants eux-mêmes ne sont plus conçus, au point de vue chimique, que comme des sortes de laboratoires où les principes matériels s'assimilent, s'éliminent, se transforment sans cesse, suivant des lois invariables que l'analyse s'efforce de pénétrer.

L'étonnement redouble si l'on songe que les principes immédiats des êtres vivants, premiers termes isolés par l'analyse chimique, peuvent être à leur tour détruits par une analyse ultérieure et ramenés à trois ou quatre corps élémentaires, pareils à ceux que révèle l'analyse minérale. Combien ces éléments ressemblent peu aux matières qui les fournissent en se décomposant ! Sur quatre corps simples constitutifs des êtres vivants, trois sont gazeux, savoir l'oxygène et l'azote, éléments de l'air, l'hydrogène, partie constitutive de l'eau ; tandis que le quatrième est solide et fixe : c'est le carbone, le plus caractéristique de tous les éléments qui concourent à la formation des substances organiques. Ces quatre corps simples fondamentaux, unis à de faibles proportions de soufre, de phosphore et de diverses autres matières, sont les seuls éléments que la nature mette en œuvre dans la formation de l'infinie variété des substances végétales et animales. Leur combinaison donne naissance à des millions de substances distinctes et définies.

Il est maintenant facile de concevoir combien sont délicats et difficiles les problèmes de synthèse en chimie organique ; car il s'agit, pour le chimiste, de reproduire, par les moyens dont il dispose et à l'aide des seuls corps simples, la multitude immense des principes immédiats qui constituent les êtres vivants ; il s'agit en même temps d'imiter la suite des métamorphoses pondérales subies par ces principes et en vertu desquelles les animaux et les végétaux se nourrissent, subsistent et se développent. Dans ce nouvel ordre de recherches, les obstacles sont tels que l'on avait même refusé pendant longtemps d'admettre la possibilité du succès, et que l'on avait tracé une démarcation profonde entre la chimie minérale et la chimie organique. Cette négation était exprimée avec d'autant plus d'as-

surance qu'elle s'appuyait sur l'échec des premières tentatives de synthèse. Elle tirait d'ailleurs ses principaux arguments de la confusion établie entre deux choses essentiellement distinctes : la formation des principes immédiats des êtres vivants et la formation des cellules, des tissus et des organes, suivant lesquels ces principes sont assemblés dans les êtres vivants eux-mêmes. Le dernier problème est étranger à la chimie, aussi bien que la formation des roches ou des terrains ; c'est aux études des physiologistes et des naturalistes qu'on doit le rattacher. Au contraire, la formation des principes immédiats organiques est un problème d'ordre purement chimique. Dans l'état actuel de la science, tout l'effort de nos expériences doit consister à refaire avec les éléments les principes immédiats, à reproduire par l'art la série des changements qu'ils éprouvent au sein des êtres organisés. Mais il est indispensable d'entrer dans des développements plus étendus, pour montrer la marche suivie dans cet ordre d'idées par la chimie organique et pour définir complètement l'objet et la portée des recherches exposées dans la présente leçon.

V.

Pendant longtemps on a cru les êtres organisés affranchis des lois qui régissent les corps bruts, et dirigés dans les métamorphoses de leur matière constitutive par des lois propres, par des forces spéciales et antagonistes avec celle de la matière minérale. Buffon concevait même les êtres vivants comme formés par une matière organique propre, essentiellement distincte de la matière minérale : « Il existe, disait-il, une matière organique animée, universellement répan-

due dans toutes les substances animales ou végétales, qui sert également à leur nutrition, à leur développement et à leur reproduction¹. » Mais cette distinction n'a pu être maintenue vis-à-vis des résultats de l'analyse chimique; car celle-ci n'a pas tardé à réduire les minéraux, les végétaux et les animaux aux mêmes corps élémentaires. Cependant la plupart des chimistes, se fondant sur l'impuissance de la synthèse en chimie organique, ont persisté jusqu'à ces derniers temps à admettre la diversité fondamentale des forces qui régissent les métamorphoses de la matière dans la nature minérale et dans la nature vivante. « Dans la nature vivante, les éléments paraissent obéir à des lois tout autres que dans la nature inorganique : les produits qui résultent de l'action réciproque de ces éléments diffèrent donc de ceux que nous présente la nature inorganique. Si l'on parvenait à trouver la cause de cette différence, on aurait la clef de la théorie de la chimie organique; mais cette théorie est tellement cachée, que nous n'avons aucun espoir de la découvrir, du moins quant à présent. » Ces paroles de Berzélius, écrites il y a dix ans², représentaient bien alors l'état de la chimie; car elle pouvait décomposer les substances organiques formées sous l'influence de la vie, mais elle ne savait point les recomposer avec les corps élémentaires fournis par l'analyse. Or, c'était là la seule preuve décisive que l'on pût invoquer : l'identité des forces qui régissent les deux chimies ne saurait être établie qu'en démontrant l'identité des effets les plus essentiels qui résultent de la mise en œuvre de ces forces. Mais on était bien loin à cette époque de pouvoir atteindre un semblable résultat.

1. *Histoire des Animaux*, chap. XII, œuvres complètes de Buffon, t. IV, p. 52. Paris, 1836.

2. *Traité de Chimie*, t. V, p. 1, traduction française; 1849.

Il est facile de justifier le langage de Berzélius, si l'on se reporte à la marche progressive suivie par la science jusqu'à ces dernières années et à la nature des méthodes qu'elle savait employer. Cette marche avait été essentiellement analytique. Partis de l'étude des principes immédiats qui entrent dans la constitution des végétaux et des animaux, les chimistes se sont bornés d'abord à les extraire, à les définir, à les étudier en eux-mêmes et à reconnaître la nature des produits extrêmes de leur décomposition : carbone, hydrogène, azote, eau, acide carbonique, ammoniacque, etc. Plus tard, ils ont cherché à les transformer les uns dans les autres et à produire de nouvelles matières, analogues aux principes organiques naturels, en détruisant ceux-ci par les réactifs à l'aide de procédés systématiquement ordonnés. Des composés complexes, fixes et souvent incristallisables, formés sous l'influence de la vie, on passait aux substances volatiles et définies, plus simples que les premières; de celles-ci à des corps plus simples encore; puis enfin aux éléments.

La suite régulière de ces métamorphoses et le caractère des méthodes sur lesquelles on s'appuie pour les réaliser peuvent être montrés très-nettement par l'étude de l'amidon. L'amidon est un composé ternaire, formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Il n'est pas cristallisé et il offre une structure déterminée qui dépend de la forme des cellules au sein desquelles il a pris naissance; enfin c'est une substance insoluble, fort altérable par la chaleur et par les agents chimiques. Soumettons l'amidon à l'action d'un acide étendu: nous le transformons en un composé nouveau, le sucre de raisin, matière cristallisée, soluble dans l'eau, déjà plus éloignée de l'organisation que ne l'est l'amidon, mais encore fort altérable. Le sucre à son tour, devient l'origine de nouveaux produits, plus

simples que lui-même. Sous l'influence d'un ferment, par exemple, il fournit de l'alcool et de l'acide carbonique. L'acide carbonique est un composé binaire et minéral; l'alcool au contraire, possède à un haut degré les propriétés des principes organiques. Comme le sucre de raisin et comme l'amidon, l'alcool est un composé ternaire, formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; mais il est bien moins compliqué que les principes qui l'ont formé par leur métamorphose. En effet, chacun sait que l'alcool est un liquide volatil, soluble dans l'eau, doué de propriétés physiques parfaitement définies. Il peut être réduit en vapeur, ce qui atteste d'une manière certaine une simplicité et une stabilité plus grande que celle du sucre et de l'amidon. Enfin l'alcool résiste bien mieux à l'action de la chaleur, à celle des acides et des alcalis concentrés. Cependant, nous venons de le dire, l'alcool est encore une substance organique; il n'a point d'analogue en chimie minérale; sa stabilité, quoique supérieure à celle du sucre, ne saurait être comparée en aucune façon à celle de l'eau ou de l'acide carbonique. Aussi l'alcool, traité par les agents chimiques, éprouve-t-il à son tour de nouvelles décompositions. Il suffit, par exemple, de faire agir l'acide sulfurique sur ce corps pour le résoudre en eau et en gaz oléfiant. La nouvelle substance formée dans cette troisième décomposition, c'est à-dire le gaz oléfiant, est encore plus simple que l'alcool; car c'est un composé binaire, un carbure d'hydrogène. Il est naturellement gazeux et il résiste bien mieux aux réactifs. Cependant le gaz oléfiant n'est point de l'ordre des composés minéraux; il se détruit plus aisément que l'eau ou l'acide carbonique; une chaleur très-intense suffit pour le décomposer en ses éléments, c'est-à-dire en hydrogène et en carbone. A ce moment, nous avons évidemment atteint le dernier terme de nos analyses.

Voilà comment, par une suite de transformations définies, nous savons passer de l'amidon au sucre, puis à l'alcool, au gaz oléfiant, enfin au carbone, à l'hydrogène, à l'eau et à l'acide carbonique. Cette série de décompositions successives pourrait être produite, avec des phases pareilles, à l'égard de toutes les matières tirées des êtres vivants. C'est ainsi que des composés ternaires, formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, on passe, en général, aux carbures d'hydrogène; c'est ainsi que les travaux modernes ont groupé autour des alcools la plupart des composés organiques.

Tous ces changements, dus à l'influence des réactifs, présentaient jusqu'ici un caractère commun : les éléments des corps qui les éprouvent se trouvaient de plus en plus rapprochés de leur séparation finale. En un mot, au lieu de décomposer complètement et du premier coup les combinaisons organiques formées sous l'influence de la vie, on les décomposait par degrés successifs et suivant une échelle régulière, en passant du composé primitif à des composés moins compliqués, de ceux-ci à d'autres, et ainsi de proche en proche, jusqu'à ce que l'on eût atteint les termes simples d'une destruction totale. De là cette belle série de travaux poursuivis pendant trente années qui ont permis d'obtenir tant d'êtres artificiels par la voie des décompositions ménagées et qui ont jeté les bases analytiques de la classification des substances organiques. Mais on ne savait point jusqu'ici remonter cette échelle, partir des corps élémentaires pour former, par le seul jeu des affinités que l'on a coutume de mettre en œuvre dans la nature inorganique, des carbures d'hydrogène, puis des alcools et des composés de plus en plus compliqués.

Aussi les lois de la combinaison observées en chimie

minérale semblaient-elles insuffisantes pour expliquer les faits observés dans la nature organique, comme si quelque chose de vital demeurait jusqu'au bout dans les principes organiques et leur imprimait ce cachet originel qui donne à ces corps un air de famille et les fait reconnaître à l'instant.

Cette différence fondamentale entre l'état d'avancement de la chimie organique et celui de la chimie minérale se retrouve jusque dans le mode d'exposition qui avait été suivi dans l'étude de ces deux sciences. Tandis que la chimie minérale part des corps simples et s'élève graduellement aux composés binaires, ternaires, etc., qui résultent de la combinaison de ces corps simples, pris deux à deux, trois à trois, etc.; tandis qu'elle va toujours du simple au composé, la chimie organique procède en général inversement. Tous les auteurs qui l'ont exposé, en marchant du connu à l'inconnu et sans autre point d'appui que les considérations expérimentales, ont dû prendre leur point de départ dans les produits immédiats de l'organisation. En général, ils ont procédé du ligneux et de l'amidon au sucre, du sucre à l'alcool, de l'alcool enfin aux carbures d'hydrogène, c'est-à-dire qu'ils sont partis des corps les plus composés parmi ceux que nous rencontrons dans les êtres vivants, puis ils sont descendus par une analyse successive, en traversant l'étude d'êtres de plus en plus simples, jusqu'aux composés binaires et jusqu'aux éléments. La science se trouve dès lors comme suspendue dans le vide et privée d'une base indépendante. Si quelques chimistes ont suivi un ordre différent dans ces expositions, cependant ils ont été forcés de donner aux composés organiques qu'ils ont voulu décrire en première ligne la même origine physiologique que tous les autres auteurs, c'est-à-dire de les obtenir au moyen d'autres composés organiques,

plus complexes, et que les êtres vivants seuls sont aptes à produire. Mélange singulier, quoique nécessaire, de chimie et d'histoire naturelle qui ôte à la science une partie de sa rigueur abstraite.

On voit par ces développements quelles différences ont séparé jusqu'ici la chimie organique et la chimie minérale, sous le triple rapport de la marche générale des découvertes, de la nature des méthodes et de la manière de présenter l'ensemble de la science. Ces différences tenaient essentiellement à l'impuissance de la synthèse en chimie organique, opposée à sa puissance en chimie minérale.

Ce n'est pas que l'on n'ait réussi à produire avant ces derniers temps quelques substances analogues aux principes organiques par la nature de leurs éléments. L'urée est l'exemple le plus ancien et le plus frappant de ces premières synthèses. Mais la formation de ces substances, au nombre de deux ou trois seulement « placées, d'après Berzelius, sur la limite extrême entre la composition organique et la composition inorganique¹ », et situées en dehors des cadres les plus caractéristiques de la chimie organique, était insuffisante pour décider la question d'une manière générale. Aussi Berzélius disait-il encore : « Quand même nous parviendrions avec le temps à produire avec des corps inorganiques plusieurs substances d'une composition analogue à celle des produits organiques, cette imitation incomplète est trop restreinte pour que nous puissions espérer produire des corps organiques, comme nous réussissons, dans la plupart des cas, à confirmer l'analyse des corps inorganiques en faisant leur synthèse². »

1. Berzelius, *Traité de Chimie*, t. V, p. 12, traduction française; 1831.

2. *Ibid.*, p. 13 et 14.

Bref, les exemples de synthèse étaient jusqu'ici si rares, tellement isolés et si peu féconds, que la plupart des esprits étaient portés à regarder comme chimérique toute espérance de refaire d'une manière générale les substances organiques au moyen des corps simples qui les constituent. Quelles que fussent les opinions spéculatives sur ce sujet, aucun alcool n'avait été produit expérimentalement au moyen d'un carbure d'hydrogène, aucun carbure n'avait été formé avec les éléments. En envisageant l'extrême mobilité des composés organiques, leur physionomie particulière, la facilité avec laquelle les forces les plus faibles opèrent leur destruction, plusieurs chimistes continuaient même à penser que leur formation au sein des organismes vivants dépendait « de l'action mystérieuse de la force vitale, action opposée, en lutte continuelle avec celles que nous sommes habitués à regarder comme la cause des phénomènes chimiques ordinaires¹. » C'est ainsi que Gerhardt avait pu dire, il y a quelques années, en parlant de son système de classification : « J'y démontre que le chimiste fait tout l'opposé de la nature vivante, qu'il brûle, détruit, opère par analyse; que la force vitale seule opère par synthèse, qu'elle reconstruit l'édifice abattu par les forces chimiques². »

Ces citations attestent l'état d'imperfection dans lequel la chimie organique était demeurée jusqu'à ces dernières années, l'impossibilité où elle se trouvait d'établir expérimentalement ses doctrines sur les mêmes fondements simples et absolus que la chimie minérale. En un mot, la chimie organique avait procédé jusqu'ici par voie analytique, en étudiant successivement les lois

1. Voy. aussi Gerhardt, *Précis de Chimie organique*, t. I, p. 2 et surtout p. 3; 1844.

2. *Comptes rendus*, t. XV, p. 498.

des transformations infinies que les substances formées par les êtres vivants éprouvent de la part des réactifs. Mais cette analyse est-elle complète? ces lois donnent-elles une idée suffisante de toutes les forces qui président à la formation même des substances organiques? C'est ce que la synthèse peut seule démontrer, seule elle peut établir d'une manière définitive l'identité des forces qui agissent dans la chimie minérale avec celles qui agissent dans la chimie organique, en montrant que les premières suffisent pour reproduire tous les effets et tous les composés auxquels les secondes donnent naissance.

VI.

C'est cette œuvre que j'ai poursuivie pendant dix années, et dont j'ai exposé dans un ouvrage spécial l'application générale à la chimie organique. En effet, j'ai entrepris de procéder en chimie organique comme on sait le faire depuis près d'un siècle en chimie minérale, c'est-à-dire de composer les matières organiques en combinant leurs éléments, à l'aide des seules forces chimiques. Le succès de ces expériences permettra désormais de présenter l'ensemble de la science avec toute rigueur, en marchant du simple au composé, du connu à l'inconnu, et sans s'appuyer sur d'autres idées que sur celles qui résultent de l'étude purement physique et chimique des substances minérales. Au lieu de prendre son origine dans les phénomènes de la vie, la chimie organique se trouve maintenant posséder une base indépendante; elle peut rendre à son tour à la physiologie l'appui qu'elle en a si longtemps tiré.

Cette marche nouvelle de la chimie organique s'effectue en procédant suivant les mêmes idées qui ont

fondé la synthèse en chimie minérale. Dans les deux cas, il suffit de suivre une marche inverse de celle de l'analyse. On a vu comment l'analyse organique conduit à décomposer les principes naturels, à former d'abord les corps volatils et principalement les alcools; de ceux-ci, l'analyse passe aux carbures d'hydrogène, et des carbures aux éléments.

Renversant les termes du problème, j'ai pris pour points de départ les corps simples, le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, et, par la combinaison de ces éléments, j'ai reconstitué des composés organiques, d'abord binaires, puis ternaires, etc., les uns analogues, les autres identiques avec les principes immédiats contenus dans les êtres vivants eux-mêmes.

Quelques développements sont ici nécessaires pour montrer la suite progressive de ces formations synthétiques. Les substances que l'on forme d'abord, par des méthodes purement chimiques, sont les principaux carbures d'hydrogène, c'est-à-dire les composés binaires fondamentaux de la chimie organique. Pour les produire de toutes pièces, au moyen des composés minéraux et des éléments eux-mêmes, voici l'une des voies suivant lesquelles on peut procéder. On prend l'oxyde de carbone, c'est-à-dire une substance purement minérale, et, par le seul concours du temps et des affinités ordinaires, on combine cet oxyde de carbone avec les éléments de l'eau : on obtient ainsi un premier composé organique, à savoir l'acide formique. Cet acide, uni avec une base minérale, engendre un formiate; détruisant enfin le formiate par la chaleur, on oblige le carbone de l'oxyde de carbone et l'hydrogène de l'eau à se combiner à l'état naissant pour donner lieu à des carbures d'hydrogène. Ainsi se forment le gaz des marais, le gaz oléfiant, le propylène, etc. Des méthodes analogues permettent d'obtenir les prin-

cipaux carbures d'hydrogène au moyen des éléments; c'est le premier pas de la synthèse.

Les carbures d'hydrogène ainsi préparés deviennent à leur tour le point de départ de la synthèse des alcools. Avec le gaz des marais et l'oxygène, on forme l'alcool méthylique; avec le gaz oléfiant et les éléments de l'eau, on forme l'alcool ordinaire; avec le propylène et les éléments de l'eau, on forme l'alcool propylique, etc.

Voilà par quelles méthodes générales j'ai opéré la synthèse des carbures d'hydrogène et celle des alcools. Ce sont les premiers produits de la synthèse, et les plus difficiles à réaliser. Les carbures d'hydrogène et les alcools, en effet, sont les plus caractéristiques peut-être parmi les composés organiques. Ils n'ont point d'analogues en chimie minérale, ils constituent la base de notre édifice, et ils deviennent le point de départ de toutes les autres formations. L'intervention des actions lentes, celle des affinités faibles et délicates, suffisent pour les obtenir. En s'appuyant sur les mêmes méthodes, on peut aller plus loin; en effet, à mesure que l'on s'élève à des composés plus compliqués, les réactions deviennent plus faciles et plus variées, et les ressources de la synthèse augmentent à chaque pas nouveau. En un mot, dans l'ordre de la synthèse organique, le point essentiel réside dans la formation des premiers termes au moyen des éléments, c'est-à-dire dans celle des carbures d'hydrogène et des alcools: c'est elle qui efface en principe toute ligne de démarcation entre la chimie minérale et la chimie organique.

Cette formation est d'autant plus décisive, qu'elle permet de rattacher les nouveaux résultats avec les travaux accomplis jusqu'ici en chimie organique. En effet, les chimistes savent aujourd'hui produire avec les alcools et avec les carbures une multitude d'autres com-

posés : tels sont les aldéhydes, premiers termes d'oxydation, qui comprennent la plupart des huiles essentielles oxygénées; tels sont encore les acides organiques, si répandus dans les végétaux et dans les animaux. En combinant ces mêmes alcools et ces mêmes carbures avec les acides, on obtient les éthers composés, nouvelle catégorie de substances propres à la chimie organique, et qui se retrouvent dans la végétation. L'ensemble de ces résultats comprend la plupart des composés ternaires. On peut aller plus loin. En effet, les alcools, les aldéhydes, les acides, étant unis avec l'ammoniaque, donnent naissance à leur tour aux substances quaternaires, formées de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, c'est-à-dire aux corps désignés sous les noms d'amides et d'alcalis.

La synthèse étend ainsi ses conquêtes, depuis les éléments jusqu'au domaine des substances les plus compliquées, sans que l'on puisse assigner de limite à ses progrès. En effet, si l'on envisage par la pensée la multitude presque infinie des composés organiques, depuis les corps que l'art sait reproduire, tels que les carbures, les alcools et leurs dérivés, jusqu'à ceux qui n'existent encore que dans la nature, tels que les matières sucrées et les principes azotés d'origine animale, on passe d'un terme à l'autre par des degrés insensibles, et l'on n'aperçoit plus de barrière absolue et tranchée, que l'on puisse redouter avec quelque apparence de certitude de trouver infranchissable. On peut donc affirmer que la chimie organique est désormais assise sur la même base que la chimie minérale. Dans ces deux sciences, la synthèse, aussi bien que l'analyse, résultent du jeu des mêmes forces, appliquées aux mêmes éléments.

On voit ici quelle est la marche successive de la synthèse, comment elle permet de construire les fonde-

ments de l'édifice, et d'en asseoir les premières assises, en coordonnant les résultats nouveaux et les résultats acquis sous un même point de vue et par une même méthode, comparable à celle de la chimie minérale. On voit aussi comment aux nouvelles méthodes de formation synthétique répond une manière nouvelle d'envisager la science et des liens nouveaux et généraux entre les faits qui la constituent. Ce qui caractérise surtout ces nouveaux liens, ce nouveau point de vue, ce qui les distingue essentiellement des opinions passagères qui se sont succédé dans la science, c'est qu'ils ne reposent pas sur des conjectures, sur des présomptions plus ou moins incertaines, mais sur des faits réalisés. Aussi les nouvelles vues permettent-elles de constituer la science en dehors des systèmes incomplets et incertains qui sont fondés sur les procédés de décomposition. Enfin l'application aux substances naturelles des procédés généraux qui résultent de ce vaste ensemble d'idées et de travaux fournit aux travaux synthétiques une base chaque jour plus assurée. Elle permet dès aujourd'hui de former de toutes pièces un nombre immense de substances organiques; elle ouvre en même temps aux recherches futures un champ illimité.

Mais ces idées et ces méthodes sont trop importantes et trop vastes pour pouvoir être données avec les détails nécessaires, dans les limites étroites de cette leçon : il suffira de dire que j'ai consacré à leur exposition un ouvrage plus étendu dans lequel je me suis proposé de montrer comment les matières organiques peuvent être formées par synthèse, c'est-à-dire à l'aide des corps simples qui les constituent, et par le seul jeu des forces chimiques. J'y ai donné l'ensemble des

1. *Chimie organique fondée sur la synthèse*, 2 vol. in-8, chez Mallet-Bachelier; 1860.

résultats auxquels je suis parvenu, afin d'en faire comprendre la liaison et la pensée générale. Le développement de cette pensée m'a conduit à passer en revue dans le livre dont il s'agit les parties principales de la chimie organique.

Quant à présent, je me bornerai à définir avec précision la signification du mot *synthèse* en chimie organique, puis à exposer l'application des méthodes synthétiques dans trois exemples particuliers, qui m'ont paru très-propres à en manifester le mécanisme et la marche générale : il s'agit :

1° de la synthèse de l'acide formique, au moyen de l'oxyde de carbone ;

2° de celle de l'alcool, au moyen du gaz oléfiant ;

3° de celle des corps gras neutres, au moyen des acides gras et de la glycérine.

VII.

Le mot *synthèse* désigne la formation d'une matière organique au moyen des corps élémentaires : carbone, hydrogène, oxygène, azote, etc. ; on l'applique aussi à la formation d'un composé organique au moyen d'autres corps déjà composés, mais plus simples que le principe auquel ils donnent naissance.

D'après ces explications, on envisage donc la *synthèse* comme représentant la relation fondamentale qui existe entre les corps que l'on prend pour points de départ et ceux que l'on se propose de former. Le système des intermédiaires que l'on traverse, avant d'y parvenir, peut changer au gré de l'expérimentateur, et cela d'autant plus aisément, que la plupart des métamorphoses reposent sur l'emploi des méthodes indirectes. Mais ce qui caractérise essentiellement une

formation synthétique, c'est son produit final : il doit être plus compliqué que les corps dont on est parti pour le former.

Le cas le plus simple est celui où il est représenté par leur somme, comme il arrive dans la synthèse de l'acide formique au moyen de l'oxyde de carbone et des éléments de l'eau ; ou bien encore dans la synthèse de l'alcool au moyen du gaz oléfiant et des éléments de l'eau.

On opère également une synthèse toutes les fois que le produit définitif renferme dans sa formule un nombre d'équivalents de carbone supérieur au nombre d'équivalents du même élément contenu dans la formule de chacun des corps générateurs. Ainsi, par exemple, la formation des corps gras neutres au moyen de la glycérine et des acides gras est une synthèse, parce que l'équivalent de la stéarine, de l'oléine, de la butyrine, etc., est plus élevé que celui des acides stéarique, margarique, oléique, butyrique, et de la glycérine, envisagés isolément.

A plus forte raison, doit-on regarder comme une synthèse toute formation des matières organiques au moyen des corps élémentaires qui les constituent, et particulièrement celle des carbures d'hydrogène. Quels que puissent être les intermédiaires mis en jeu, pourvu que l'expérience parte des éléments eux-mêmes, et qu'elle aboutisse à quelqu'une de leurs combinaisons, on opère une synthèse, et même la plus essentielle au point de vue de ses résultats, car elle devient le fondement de toutes les autres formations.

Le principe des méthodes synthétiques consiste dans le renversement des réactions analytiques. Toutes les fois qu'un corps se transforme par oxydation, par réduction ou autrement, toutes les fois qu'il se décompose en deux autres corps ou dans un plus grand

nombre, on doit chercher à réaliser la métamorphose réciproque, c'est-à-dire à réduire le principe oxydé, à oxyder la substance réduite, à recombinaison les produits de décomposition, de façon à régénérer le composé primitif.

Les synthèses que l'on réalise ainsi ne sont point toujours des synthèses totales ; pour qu'il en soit ainsi, il est nécessaire de partir des éléments de chaque substance organique, à savoir du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, etc., ou tout au moins, de prendre pour origine des formations un corps qui puisse être formé lui-même avec certitude avec ces éléments. Dans le cas où cette condition n'est pas remplie, les résultats n'en présentent pas moins un caractère synthétique ; mais, pour être poussés jusqu'au bout, ils réclament des recherches nouvelles.

En général, le premier travail, et le plus simple, consiste à revenir au principe primitif, en partant de ses dérivés qui renferment la même proportion de carbone. Ainsi, par exemple, l'alcool oxydé ayant fourni successivement l'aldéhyde et l'acide acétique, on peut se proposer de revenir de l'acide acétique ou de l'aldéhyde à l'alcool.

Si la proportion du carbone n'est pas conservée dans les dérivés, la synthèse devient plus difficile : elle exige alors une discussion approfondie de la réaction, destinée à la rapporter à deux ou trois corps équivalents à la substance primitive, et dans lesquels on peut le regarder comme scindé au moment de la décomposition.

Deux cas peuvent se présenter ici : tantôt les composés nouveaux sont tels, que le corps primitif puisse être représenté par la somme de leurs éléments, accrue ou diminuée des éléments de l'eau ; tantôt ces composés nouveaux ont en outre gagné ou perdu de l'oxygène et de l'hydrogène.

Dans le premier cas, on s'efforce de recombinaison les produits de la décomposition. La synthèse de l'alcool, celle des éthers, celle des corps gras neutres, etc., appartiennent à cet ordre de phénomènes.

Dans le second cas, on décompose la réaction en deux parties, savoir : un phénomène de dédoublement ; puis un phénomène de réduction ou d'oxydation, exercé sans perte de carbone.

On rentre ainsi dans les problèmes précédents, et l'on voit comment la synthèse totale du corps primitif se trouve ramenée à celle des dérivés plus simples. Si ces derniers n'ont pas encore été formés de toutes pièces, on les soumet à une étude analytique semblable, suivie d'une recherche synthétique analogue, et l'on poursuit la construction de cette échelle alternative, d'un côté, jusqu'à ce que l'on soit descendu aux éléments, et de l'autre côté, jusqu'à ce que l'on soit remonté au composé naturel.

Toutes ces métamorphoses doivent d'ailleurs s'effectuer pas à pas, en parcourant par degrés aussi resserrés que possible la route inverse des décompositions.

Au lieu de recourir à cette marche lente et régulière, et de procéder pas à pas, on peut chercher à remonter l'échelle analytique d'un seul coup, en profitant des phénomènes de réduction et de complication moléculaire qui se produisent dans certaines réactions, et particulièrement dans la distillation sèche. On forme ainsi des matières plus stables que leurs générateurs, parce qu'elles sont moins oxygénées, et souvent même tout à fait exemptes d'oxygène. Cette circonstance assure leur production dans des conditions extrêmement variées. Mais souvent il arrive qu'à cette simplicité plus grande dans la composition répond une augmentation dans le nombre d'équivalents du carbone. Et ce

sont là les phénomènes dont on tire parti. En effet les nouvelles substances étant obtenues, il devient plus facile de redescendre, par voie d'oxydation et de décomposition, jusqu'aux composés originaires qui renferment un nombre d'équivalents de carbone inférieur à celui de leurs dérivés.

C'est ce genre de solution qui a été appliqué à la synthèse totale des carbures d'hydrogène, sur laquelle repose consécutivement celle des alcools et de leurs nombreux dérivés.

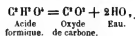
Quelle que soit la marche suivie dans les recherches synthétiques, la nature des agents propres à atteindre les divers résultats est indiquée par les décompositions mêmes; car, *pour accomplir la synthèse d'un corps au moyen des produits de sa décomposition, il suffit de renverser le jeu des forces que l'analyse a mises en évidence.* On y réussit fréquemment en remplaçant les corps produits par l'analyse dans les conditions les plus voisines de celles où la décomposition s'est opérée, afin de se mettre dans les circonstances les plus voisines de celles où peut exister le corps dont on veut opérer la synthèse. On élimine seulement celles qui déterminent d'une manière nécessaire la décomposition de la substance cherchée. Puis on fait varier successivement ou à la fois les autres conditions de proportions relatives, de température, de temps, etc., et l'on réussit ainsi très-souvent à opérer la synthèse poursuivie. Il est facile de reconnaître l'application de ces principes dans la formation des corps gras neutres dans celle de l'alcool et dans celle de l'acide formique.

VIII.

Synthèse de l'acide formique.

L'acide formique est très-répandu dans la nature : les fourmis lui doivent leur odeur caractéristique, les orties leurs propriétés irritantes; il se trouve dans la sueur, parfois même dans le sang et dans les divers liquides du corps humain; bref, il se rencontre fréquemment dans les tissus des animaux et des végétaux. L'acide formique ne joue pas un rôle moins important dans les métamorphoses que subissent les principes organiques soumis à l'action des réactifs, car il se forme par voie d'oxydation aux dépens de la plupart de ces principes. Son intérêt est plus grand encore dans l'ordre de la synthèse, car l'acide formique sert de point de départ à la formation des carbures d'hydrogène.

Voici comment on est conduit à la synthèse de l'acide formique : l'oxyde de carbone ne diffère de cet acide que par les éléments de l'eau :



et l'acide formique, chauffé avec l'acide sulfurique concentré, se décompose précisément en eau et en oxyde de carbone. La chaleur même suffit pour opérer cette transformation. Entre l'oxyde de carbone et l'acide formique, il existe donc une relation analytique d'une grande précision.

C'est cette relation qu'il s'agit de renverser : il faut maintenant refaire ce que l'on a décomposé, combiner ensemble l'eau et l'oxyde de carbone, et reconstituer par synthèse l'acide formique.

La fixation des éléments de l'eau sur l'oxyde de carbone ne s'opère pas d'une manière directe; il est nécessaire de la déterminer par l'intervention d'un alcali, c'est-à-dire d'un corps apte à se combiner avec l'acide formique que l'on cherche à produire. On obtient ainsi cet acide à l'état de formiate.

On va exposer avec détails cette première expérience synthétique :

Dans un ballon d'un demi-litre on introduit 10 grammes de potasse légèrement humectée, on étrangle à la lampe le col du ballon de façon à former un entonnoir, puis on dirige dans le ballon un courant d'oxyde de carbone, qui prend la place de l'air; quand tout l'air est déplacé, on ferme le ballon à la lampe. On dispose dix à douze de ces ballons dans un bain d'eau, et on les chauffe à 100° pendant soixante-dix heures. Au bout de ce temps, on ouvre les ballons sur le mercure, et l'on constate qu'un vide presque complet s'y est produit : l'oxyde de carbone a été absorbé par la potasse.

On dissout dans l'eau le contenu des ballons; on sursature avec l'acide sulfurique dilué, et l'on distille.

Le liquide obtenu possède l'odeur, le goût, la volatilité et les propriétés physiques d'une dissolution d'acide formique.

Il jouit des mêmes propriétés chimiques, car il peut donner naissance à des formiates de baryte et de plomb, définis par leur cristallisation, par leur composition et par leurs réactions. En s'unissant aux éléments de l'alcool, il produit de l'éther formique; il réduit les sels d'argent et de mercure. Traité par l'acide sulfurique, il dégage sans noircir de l'oxyde de carbone pur; enfin son sel de baryte, soumis à la distillation,

donne les mêmes produits que le formiate de baryte ordinaire.

L'ensemble de ces divers caractères ne laisse aucun doute sur l'identité de l'acide obtenu et de l'acide formique.

Les expériences qui précèdent ont été répétées et variées de diverses manières, au point de vue de leurs matériaux et de leurs conditions essentielles.

Ainsi on les a reproduites avec de l'oxyde de carbone préparé, soit avec l'acide oxalique, soit au moyen d'un mélange de craie et de coke. Enfin on les a exécutées sur une grande échelle : en opérant avec l'oxyde de carbone préparé au moyen du fer et du carbonate de baryte, c'est-à-dire avec des éléments tout à fait minéraux, on a produit plusieurs centaines de grammes de formiate de baryte.

On a également effectué l'absorption de l'oxyde de carbone et la formation de l'acide formique avec le carbonate de potasse humide, à 220°, et avec l'hydrate de baryte, à 100°.

On s'est assuré que le laps de soixante-dix heures est nécessaire à 100° pour obtenir une absorption complète de l'oxyde de carbone par la potasse. L'action est même plus lente, si l'on n'opère pas en présence d'un grand excès de potasse. A 220°, la même absorption n'exige que dix heures. A la température ordinaire, l'oxyde de carbone est également absorbé par une dissolution aqueuse de potasse; mais cette absorption est extrêmement lente : en quatre mois, les quatre cinquièmes d'un volume donné d'oxyde de carbone ont été ainsi absorbés. Une agitation extrêmement prolongée ne paraît pas activer cette combinaison.

L'absorption de l'oxyde de carbone par la potasse offre l'un des exemples les plus frappants et les plus

inattendus de la transformation de l'un des gaz les plus simples de la chimie minérale en un composé organique doué d'affinités actives. On sait d'ailleurs que l'oxyde de carbone a été jusqu'ici réputé presque inerte et classé en dehors des substances douées d'une fonction chimique nettement caractérisée.

A cet égard, la réaction en vertu de laquelle il se change en acide formique montre tout le parti que l'on peut attendre des actions lentes et continues exercées entre des substances douées en apparence de peu d'affinité réciproque. Si la combinaison se forme avec lenteur, c'est en raison de la faiblesse des affinités mises en jeu, et probablement aussi en raison d'une différence marquée entre l'état moléculaire des corps primitifs et celui du composé produit. L'état initial ne se modifie que successivement et avec une sorte de difficulté. De là toute l'efficacité des actions lentes pour provoquer les transformations chimiques. Grâce à l'intervention du temps, on met en jeu les affinités les plus faibles, celles qui dans les conditions ordinaires d'action rapide demeurent latentes ou entravées par l'état physique des corps, par la cohésion, comme on disait naguère. Ces affinités produisent graduellement les phénomènes de combinaison ou de décomposition les plus variés et souvent les plus analogues aux actions naturelles, par leurs résultats, aussi bien que par leur mécanisme.

L'emploi des vases clos se prête merveilleusement à l'étude de ces réactions lentes, car il permet de se placer dans des conditions nettement définies, et exclut d'une manière absolue les influences atmosphériques. De plus, et c'est là son principal avantage, il permet de prolonger indéfiniment le contact des mêmes particules matérielles, tandis que, dans les réactions ordinaires, ces particules, si elles n'agissent instantanément,

sont entraînées au loin et soustraites à tout contact prolongé, à toute modification graduelle, mais permanente.

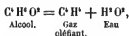
C'est en se plaçant dans ces conditions nouvelles, en substituant l'emploi lent et continu des affinités faibles au jeu instantané des affinités puissantes, plus propres à détruire les combinaisons organiques qu'à leur donner naissance, que l'on peut arriver à former par voie synthétique les produits spontanés de l'organisation vivante.

IX.

Synthèse de l'alcool.

La synthèse de l'alcool, de même que celle de l'acide formique, repose sur la connaissance de la composition du corps que l'on veut reproduire et sur le renversement de ses réactions analytiques.

On sait que l'alcool, soumis à l'influence de l'acide sulfurique, se décompose en eau et en gaz oléfiant; on sait d'ailleurs que cette décomposition répond à une relation très-simple entre l'alcool et les produits de sa transformation. En effet, un litre de vapeur d'alcool renferme les éléments d'un litre de gaz oléfiant et d'un litre de vapeur d'eau :



Ce qui augmente l'intérêt de ce rapprochement, ce sont les relations non moins simples et non moins générales que l'alcool présente vis-à-vis de l'éther simple et vis-à-vis des éthers composés.

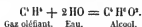
En effet, d'après Gay-Lussac, l'éther simple, au même titre que l'alcool, peut se représenter par les éléments de l'eau et par ceux du gaz oléfiant, avec cette différence qu'un litre de vapeur d'éther renferme les éléments de deux litres de gaz oléfiant et d'un litre de vapeur d'eau.

Des relations semblables existent entre le gaz oléfiant et les éthers composés. Déjà Thenard avait montré que l'éther chlorhydrique, chauffé au rouge sombre peut se dédoubler, en fournissant des volumes égaux de gaz oléfiant et d'acide chlorhydrique. La découverte de l'éthyl et de la cétine avait conduit M. Chevreul à regarder tous les éthers à oxacides comme susceptibles d'être représentés par l'union de l'hydrogène bicarboné avec les éléments de l'eau. Cependant les relations exactes et pondérales qui établissent la nature véritable des éthers demeuraient encore incertaines, lorsque les expériences fondamentales de MM. Dumas et Boullay fixèrent d'une manière définitive la constitution, l'équivalent et la densité de vapeur des éthers composés.

Depuis les travaux de ces savants, il demeure établi qu'un éther composé est formé en général par l'union de 1 équivalent d'alcool et de 1 équivalent d'acide, avec séparation de 2 équivalents d'eau. On peut formuler le même fait d'une autre manière en disant qu'un éther composé résulte de l'union de volumes égaux de vapeur d'alcool et de vapeur d'acide hydraté, avec séparation d'un même volume de vapeur d'eau : le volume de l'éther composé, pris à l'état gazeux, est le même que celui de l'alcool qui a concouru à le former. Il est facile de conclure de ces résultats que tout éther peut se représenter, comme composition et volume gazeux, soit par l'union du bicarbure d'hydrogène avec l'acide hydraté, soit par l'union de l'acide anhydre avec l'éther ordinaire.

Telles sont les relations analytiques qui existent entre l'alcool, les éthers et le gaz oléfiant. Ce sont ces relations sur lesquelles la synthèse va maintenant s'appuyer pour renverser le travail des décompositions et pour opérer l'œuvre opposée de la reconstitution de l'alcool.

La synthèse de l'alcool ordinaire s'exécute en fixant sur le gaz oléfiant les éléments de l'eau :



Cette combinaison ne s'opère point directement, car le gaz oléfiant et l'eau ne manifestent aucune affinité réciproque; mais on opère la combinaison par voie indirecte, en profitant des affinités que le gaz oléfiant présente vis-à-vis des acides, et en vertu desquelles il donne naissance aux éthers composés. On unit le gaz oléfiant avec les hydracides ou avec l'acide sulfurique, puis on décompose les combinaisons formées tout d'abord, et l'on obtient l'alcool. De là deux méthodes générales qui s'appliquent également à la synthèse des autres alcools.

Signalons d'abord la méthode qui repose sur la combinaison du gaz oléfiant avec l'acide sulfurique. Il est facile d'obtenir une telle combinaison; mais la régénération de l'alcool n'en résulte pas d'une manière nécessaire, si ce n'est dans des conditions tout à fait spéciales et longtemps méconnues.

En effet, cette dernière entreprise n'est point sans offrir des difficultés inattendues qui pendant longtemps ont déjoué toutes les tentatives des chimistes. Voici la nature de ces difficultés; elles n'avaient point été aperçues tout d'abord. Divers savants¹ reconnurent que le

1. MM. Faraday, Regnault, Magnus.

gaz oléfiant pouvait se combiner avec l'acide sulfurique, et particulièrement avec cet acide anhydre. Les corps ainsi formés sont analogues par leur composition avec celui qui résulte de l'union de l'acide sulfurique et de l'alcool, c'est-à-dire avec l'acide éthylsulfurique¹; l'un d'eux, l'acide iséthionique, présente exactement la même composition. Aussi avait-on cru dans le principe pouvoir assimiler entièrement, et parfois même confondre, ces acides avec l'acide éthylsulfurique. On ignorait à cette époque l'existence des corps isanères. En réalité, dans le cas présent, les analogies ne vont pas plus loin que les formules.

Une différence complète de réactions et de propriétés sépare l'acide éthylsulfurique véritable des combinaisons préparées entre le gaz oléfiant et l'acide sulfurique anhydre. En effet, pour se borner à la propriété qui se rapporte le plus directement à l'objet actuel, l'acide éthylsulfurique peut se décomposer en présence de l'eau et régénérer l'alcool, tandis que les autres composés obtenus jusqu'ici entre le gaz oléfiant et l'acide sulfurique sont privés de cette propriété. Aussi, toutes les expériences tentées jusqu'à présent dans le but de régénérer l'alcool avec ces composés avaient constamment échoué².

J'ai été conduit à faire de nouveaux essais par l'étude des combinaisons que le propylène, C^3H^6 , carbure d'hydrogène analogue au gaz oléfiant, forme directement avec les acides chlorhydrique et sulfurique. Ces essais, effectués dans des conditions nouvelles ont permis de préparer, au moyen du gaz oléfiant

1. Synonyme : acide sulfovinique.

2. Voy. Magnus, *Annales de chimie et de physique*, 2^e série, t. LII, p. 151 et 161; 1833. — Berzélius, *Traité de chimie*, traduction française, t. IV, p. 594 et 599; 1850. — Liebig, *Annales de chimie et de physique*, 2^e série, t. LIX, p. 185, 1835; t. LXIII, p. 155, 1836; t. LV, p. 120, 1834.

et de l'acide sulfurique, un acide éthylsulfurique véritable, doué de la propriété de régénérer l'alcool.

La synthèse de l'alcool au moyen du gaz oléfiant repose sur le jeu des mêmes affinités qui président à la formation analytique du gaz oléfiant au moyen de l'alcool; car les seules affinités relatives mises en œuvre dans les deux cas sont celles de l'acide sulfurique, de l'alcool, de l'eau et du gaz oléfiant. Seulement ici interviennent, comme on va bientôt le montrer, deux conditions spéciales dignes d'un grand intérêt : une condition de temps, car la combinaison n'est pas instantanée, et surtout une condition de mouvement et de choc mécanique qui ne se retrouve que fort rarement dans l'étude des phénomènes chimiques. Dans la présente circonstance, elle présente une efficacité toute particulière pour déterminer la combinaison entre le gaz oléfiant et l'acide sulfurique.

En résumé le même corps, l'acide sulfurique, unit et décompose : à 170°, il détermine la décomposition de l'alcool en eau et en gaz oléfiant. Au contraire, ce même acide, dans des conditions qui vont être définies, détermine, à la température ordinaire, la formation de l'alcool par la combinaison de l'eau et du gaz oléfiant. L'état spécial qui précède immédiatement ces deux phénomènes opposés paraît caractérisé par la production d'une même combinaison, l'acide éthylsulfurique.

Voici les détails du procédé auquel on a eu recours pour exécuter la formation de l'alcool au moyen du gaz oléfiant. On a rempli de gaz oléfiant pur¹ un

1. Ce gaz, recueilli dans un gazomètre plein d'eau, ne contenait pas un volume appréciable de vapeur d'éther, comme on s'en est assuré en le mesurant et l'agitant pendant une ou deux minutes avec de l'acide sulfurique concentré. Le brome l'absorbait à un centième près. Pour plus de précaution, il a été lentement dirigé dans le ballon vide à travers plusieurs tubes de Liebig, les uns remplis de potasse, les autres d'acide sulfurique.

ballon vide de 31 à 32 litres; on y a versé en plusieurs fois 900 grammes d'acide sulfurique pur et bouilli, puis quelques kilogrammes de mercure, et l'on a soumis le tout à une agitation violente et continue. Le gaz oléfiant s'est absorbé graduellement. Après 53 000 secousses, l'absorption devenant trop lente, on arrêta l'opération. Elle avait duré quatre jours; 30 litres de gaz oléfiant se trouvaient absorbés; l'acide avait pris une odeur et une teinte analogues à celles d'un mélange d'acide sulfurique et d'alcool; il se troublait de même très-légèrement par l'eau.

Durant cette expérience, pour en suivre la marche, on mettait de temps en temps le robinet du ballon en communication avec un flacon de 1 litre rempli d'air. Ce flacon communiquait lui-même par un siphon avec un réservoir d'eau. On ouvrait le robinet, l'air du flacon rentrait dans le ballon, et l'eau du réservoir le remplaçait. On pouvait ainsi mesurer le volume du gaz oléfiant graduellement absorbé et maintenir dans l'intérieur du ballon la pression égale, ou à peu près, à la pression atmosphérique : précaution utile et peut-être nécessaire. De temps en temps, on contrôlait la donnée qui précède par l'analyse d'un petit volume du gaz du ballon prélevé au moyen du flacon précédent rempli d'eau et disposé en aspirateur.

L'air du ballon analysé à la fin de l'expérience présentait (abstraction faite du gaz oléfiant) la composition normale. La petite quantité de gaz oléfiant encore mélangée à cet air conservait la propriété d'être absorbable soit par le brome, soit par l'acide sulfurique concentré, avec le concours de l'agitation.

L'absorption terminée, on a ajouté à l'acide sulfurique 5 à 6 volumes d'eau, on a filtré le liquide et on l'a distillé. A la suite de distillations répétées et de

traitements successifs du produit distillé par le carbonate de potasse, ce qui avait pour but d'en séparer la partie aqueuse, on a obtenu finalement 52 grammes d'alcool. D'après leur densité, ils correspondaient à 45 grammes d'alcool absolu. Ce poids représente les $\frac{1}{2}$ du gaz oléfiant absorbé. Le reste s'est perdu dans les manipulations.

L'alcool ainsi régénéré possède un goût et une odeur spiritueux, avec une nuance pénétrante et comme poivrée qui se retrouve dans la distillation des éthyl-sulfates.

Il distille presque en totalité de 79 à 81°; il brûle sans résidu avec la flamme ordinaire de l'alcool. Il dissout abondamment le chlorure de calcium et se mêle avec l'eau en toutes proportions. L'acide sulfurique ne le colore pas sensiblement à froid.

Dans le but d'expérimenter un bicarbure d'hydrogène d'une autre origine, on a employé du gaz oléfiant tantôt préparé par synthèse totale, tantôt extrait du gaz de l'éclairage.

Voici comment on opère dans ce dernier cas : on fait réagir le mélange gazeux sur l'iode, pour fixer le gaz oléfiant, puis l'on décompose la combinaison par la potasse.

Dans un ballon de 60 litres on a introduit 400 grammes d'iode, et l'on y a fait passer 300 à 400 litres de gaz de l'éclairage (mesuré au compteur). Le ballon a été exposé tantôt au soleil, tantôt à la chaleur rayonnante des fours d'une usine pendant vingt-cinq à trente minutes. On a répété dix fois ces opérations. L'iode ayant alors presque entièrement disparu, on a lavé le ballon avec une dissolution froide de potasse. On a obtenu en grande abondance une matière noire et charbonneuse. Sans chercher à en extraire l'iodure de gaz oléfiant, on a chauffé cette matière avec une solution aqueuse de po-

tasse. On a ainsi dégagé $\frac{1}{4}$ de litre environ de gaz oléfiant pur, produisant par sa combustion 2 volumes d'acide carbonique en absorbant 3 volumes d'oxygène.

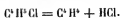
C'est la première fois que le gaz oléfiant est extrait en nature du gaz de l'éclairage. Jusqu'ici son existence avait été conclue soit des nombres fournis par la détonation, soit de l'absorption par le chlore, par le brome, ou par l'acide sulfurique fumant. Mais ces diverses données ne permettent pas de le distinguer des vapeurs combustibles, benzine, naphthaline, etc., dont est chargé le gaz de l'éclairage.

Ce gaz oléfiant, traité par l'acide sulfurique, est absorbé au moyen de 3000 secousses; il a fourni de l'éthylsulfate de baryte cristallisé, puis de l'éther benzoïque. Le dernier corps, traité par la potasse aqueuse à 100°, s'est dissous complètement et a disparu en régénérant de l'acide benzoïque et une substance douée des propriétés de l'alcool.

Enfin on a reproduit les mêmes expériences au moyen du gaz oléfiant préparé par synthèse totale, soit au moyen de l'eau et de l'acide carbonique, soit au moyen du sulfure de carbone, et on a transformé ce même gaz en alcool : ces dernières expériences achèvent de prouver que le bicarbure d'hydrogène, quelle qu'en soit l'origine, reproduit les éthers et l'alcool lui-même.

Venons maintenant à la seconde méthode générale à l'aide de laquelle on peut transformer le gaz oléfiant en alcool.

Cette méthode repose sur la synthèse des éthers que les hydracides forment en s'unissant avec ce carbure d'hydrogène. On sait en effet que l'éther chlorhydrique peut se représenter, à l'état gazeux, par l'union de 1 volume de gaz chlorhydrique et de 1 volume de gaz oléfiant, le tout condensé en un seul volume. Les éthers bromhydrique et iodhydrique possèdent une composition analogue. Ici encore la synthèse repose sur le renversement d'une décomposition analytique. En effet, j'ai rappelé plus haut que l'éther chlorhydrique, dirigé par Thenard dans un tube chauffé au rouge sombre, s'est séparé en volumes égaux d'acide chlorhydrique et de bicarbure d'hydrogène :



J'ai obtenu le résultat inverse en changeant les conditions. Il suffit de chauffer le gaz oléfiant à 100°, pendant un grand nombre d'heures, avec une solution aqueuse d'hydracide saturée à froid, pour l'absorber complètement et pour former les éthers de ces hydracides.

D'ailleurs, quand on possède les éthers chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique correspondants à un alcool déterminé, rien n'est plus facile que d'obtenir cet alcool lui-même.

Disons enfin que toutes ces transformations s'exécutent avec le secours du temps et du contact prolongé des corps réagissants : en un mot, elles reposent sur l'emploi des actions lentes, si efficaces en chimie organique, et dont nous avons déjà montré l'application à la synthèse de l'acide formique.

Voici les détails de l'opération, exécutée avec l'acide iodhydrique, qui s'unit au gaz oléfiant plus facilement que les autres hydracides. Dans un tube fermé par un bout, étranglé par l'autre, et terminé en entonnoir, on

introduit 30 à 40 grammes d'acide iodhydrique en solution aqueuse saturée à froid. On ferme le tube à la lampe dans la partie étranglée, et on le place dans un ballon de 1 litre à long col et suffisamment épais. On effile à la lampe le col du ballon, de façon à obtenir une partie renflée, comprise entre deux étranglements. On remplit le ballon de gaz oléfiant pur et sec, et on le scelle. Cela fait, il suffit de briser, à l'aide d'une agitation ménagée, le tube intérieur qui contient l'acide iodhydrique, pour mettre le gaz en contact avec l'hydracide.

On dispose douze de ces ballons, ainsi que deux ou trois petits matras remplis de la même manière et destinés à servir de témoins; on emballe le tout avec du foin et des linges dans une grande chaudière. On remplit d'eau la chaudière, on chauffe à 100°, et l'on prolonge l'ébullition jusqu'à ce que le gaz oléfiant soit complètement absorbé. On reconnaît que ce terme est atteint en ouvrant sous le mercure la pointe de l'un des petits matras. La durée de l'expérience est d'environ cinquante heures. Au bout de ce temps, la combinaison s'est effectuée. On ouvre les ballons dans lesquels le vide s'est produit, on y introduit une solution alcaline pour saturer l'excès d'hydracide, et on isole l'éther iodhydrique. Ses propriétés physiques et chimiques se confondent avec celles de l'éther obtenu avec l'alcool.

La formation de l'éther iodhydrique au moyen du gaz oléfiant est une synthèse dans le sens le plus parfait du mot; elle s'exprime par l'équation suivante :



Cette synthèse est d'autant plus remarquable que le

mode sur lequel elle repose est applicable à tous les carbures analogues au gaz oléfiant. Ainsi :

Le propylène.....	$C^3 H^6$
L'amylène.....	$C^5 H^{10}$
Le caprylène.....	$C^8 H^{16}$
L'éthylène.....	$C^2 H^4$

ont pu être combinés directement avec les hydracides et donner naissance aux éthers, et par conséquent aux alcools correspondants. Voilà donc une méthode générale pour effectuer la synthèse des alcools au moyen des carbures d'hydrogène.

X.

Synthèse des corps gras neutres.

Les graisses des animaux, les huiles fixes des végétaux, sont formées par le mélange d'un certain nombre de principes neutres et définis, parmi lesquels la stéarine, la margarine et l'oléine occupent le premier rang. Associés en proportions variables, ces principes constituent, d'une part, l'huile d'olive, l'huile de palme, l'huile d'amandes douces, etc.; de l'autre, ils forment la graisse d'homme, le suif de bœuf et de mouton, l'axonge, la graisse d'oie, etc., enfin la plupart des huiles et des graisses. Unis à certains composés odorants de nature analogue, tels que la butyrine et la valérine, ils forment la partie grasse du lait, c'est-à-dire le beurre, et diverses huiles de poisson.

Tous ces principes définis jouissent d'une propriété commune et caractéristique : sous des influences très-diverses, ils se résolvent en deux composés distincts, un acide gras, d'une part, la glycérine de l'autre. A chaque principe neutre correspond un acide gras par-

ticulier. Certains de ces acides gras constituent la bougie. Unis aux alcalis, ils forment les savons.

Ces résultats essentiels ont été établis par les analyses de M. Chevreul. Dans ses *Recherches sur les corps gras d'origine animale*, il a montré que toute une classe de ces corps est susceptible de se réduire par l'action des alcalis en deux parties distinctes, avec fixation d'eau : un corps gras acide, d'une part, lequel demeure uni à l'alcali (savon), la glycérine de l'autre. Il a établi la relation précise qui existe entre les acides gras, souvent multiples, produits par la saponification, et les principes immédiats neutres et définis, dont le mélange en proportions indéfinies forme les corps gras neutres. Après avoir exposé l'ensemble des résultats fondamentaux auxquels il était parvenu, après avoir marqué le terme qu'il avait atteint ; M. Chevreul avait assigné de la manière suivante le sujet des recherches futures, sans dissimuler combien le succès de ces nouveaux travaux lui paraissait douteux et éloigné : « Nous avons vu que la phocénine et la butyrine, qui ne sont pas acides, donnent, quand on les traite par la potasse, des acides et de la glycérine ;... les éthers végétaux, qui passent pour être des combinaisons d'acides et d'alcool, présentent des propriétés analogues. Ils ne sont pas acides ; quand on les traite par la potasse, ils se réduisent en alcool et en acides.... D'après ces analogies n'a-t-on pas quelques raisons pour considérer la phocénine et la butyrine comme des combinaisons d'acides odorants et de glycérine anhydre, ou plutôt d'une substance formée d'oxygène, de carbone et d'hydrogène qui, en fixant de l'eau, constitue la glycérine. Si on admet le rapprochement que je fais entre la composition immédiate des éthers végétaux et celle de la phocénine et de la butyrine, on ne peut s'empêcher de l'étendre à la stéarine et à l'oléine, car celles-ci ont la

plus grande analogie avec la phocénine et la butyrine par la manière dont elles se comportent.... non-seulement lorsqu'elles sont exposées à l'action des alcalis, mais encore dans leurs autres réactions. » Tout en formulant ces rapprochements, M. Chevreul jugeait cependant nécessaire de résumer l'explication de la saponification sous deux points de vue essentiellement différents, savoir : « (a) Dans l'hypothèse où les corps gras saponifiables sont considérés comme immédiatement formés d'oxygène, de carbone et d'hydrogène; (b) dans l'hypothèse où ils sont considérés comme immédiatement formés d'acides gras et d'un composé qui, en fixant de l'eau, forme la glycérine. » Puis il ajoutait ces mots qui correspondaient alors à l'état de la science : « Les conjectures.... relatives à l'arrangement des éléments qui constituent plusieurs espèces de corps gras, sont, je l'avoue, des hypothèses qu'on ne pourra guère démontrer complètement ¹. »

A la suite des travaux qui fixèrent, il y a trente ans, les bases de la théorie des alcools proprement dits, on s'accorda généralement à regarder la glycérine comme une sorte d'alcool. Les expériences de M. Pelouze, relatives à la formation des acides glycérisulfurique et glycériphosphorique ², vinrent à l'appui de cette manière de voir. Néanmoins le caractère véritable de la glycérine demeurait incertain et entouré d'obscurités; la proportion considérable d'oxygène contenue dans la glycérine l'écartait extrêmement de tous les alcools connus à cette époque; enfin les corps gras naturels, malgré les recherches persévérantes et les analyses multipliées dont ils avaient été l'objet, n'avaient pas pu se

1. *Recherches sur les corps gras*, p. 444 et suivantes; 1823.

2. *Annales de chimie et de physique*, 2^e série, t. LXIII, p. 21; 1836.
— *Comptes rendus*, t. XXI, p. 720; 1845.

plier à une théorie régulière et à des formules comparables à celles des éthers proprement dits. Ce qui augmentait les incertitudes, c'est qu'on n'avait réussi à former, par des méthodes artificielles, aucun corps gras neutre véritable, identique avec les corps gras naturels.

Toutes ces obscurités sont maintenant dissipées; la synthèse est venue apporter aux travaux analytiques son contrôle définitif, préciser le caractère de la glycérine, fixer la formule et la constitution des corps gras neutres, en montrant comment l'art pouvait les reproduire. Les résultats que la synthèse a obtenus sont d'autant plus nets qu'ils s'effectuent par des méthodes directes, et à l'aide du jeu régulier des affinités réciproques entre les principes organiques. Le seul élément nouveau qui intervient pour compenser la faiblesse de ces affinités, c'est l'emploi du temps; mais par là même la formation artificielle des corps gras neutres se rapproche encore des conditions compatibles avec les milieux organisés.

En effet, reprenant la glycérine et les acides gras, l'acide stéarique, par exemple, il suffit de les maintenir ensemble en contact, à la température ordinaire, pendant plusieurs mois, pour opérer leur combinaison; ce résultat atteste très-nettement l'existence des affinités réciproques qui tendent à réunir les deux corps; mais la proportion de stéarine qui prend ainsi naissance est extrêmement faible. Pour l'augmenter, il est nécessaire d'exalter les affinités par le concours de la chaleur. A 100°, on produit une proportion de stéarine plus notable; mais il est encore nécessaire de prolonger l'action pendant plusieurs semaines. A 200°, au contraire, quelques heures de contact suffisent pour combiner en proportion considérable la glycérine et l'acide stéarique. On obtient par là une stéarine qui est

neutre comme la stéarine naturelle, et résoluble comme elle par saponification en acide stéarique et en glycérine. Il semble donc que l'on ait atteint le résultat que l'on poursuivait. Cependant, en examinant de plus près cette première stéarine artificielle, on reconnaît qu'elle n'est pas identique avec la stéarine naturelle. Sa composition est comparable de tous points avec celle des éthers de l'alcool ordinaire; mais elle diffère de la stéarine naturelle, parce qu'elle renferme une quantité moindre d'acide gras, une proportion plus grande de glycérine.

De là la nécessité de nouvelles tentatives dans lesquelles on prend les produits des premiers essais comme point de départ. On fait agir de nouveau sur l'acide stéarique le composé neutre obtenu tout d'abord. En opérant dans les mêmes conditions de temps et de température que ci-dessus, on obtient une seconde stéarine. Neutre comme la première, elle s'en distingue parce qu'elle renferme une proportion d'acide gras double, unie à la même proportion de glycérine. C'est là un fait inattendu, sans analogue dans la théorie des éthers. Cependant le nouveau composé n'est pas encore identique avec la stéarine naturelle; car cette dernière fournit une proportion d'acide supérieure à celle que contient le corps artificiel.

On est donc conduit à faire agir encore une fois l'acide stéarique sur la seconde stéarine artificielle. Les deux corps se combinent en effet. Ils donnent naissance à une troisième stéarine, neutre comme les deux autres, mais dans laquelle la proportion d'acide gras est triple de celle que renferme la première. A ce moment on est parvenu au but : le nouveau composé est précisément identique avec la stéarine naturelle, et ce n'est pas là le seul intérêt que présente sa formation. En effet la suite des procédés à l'aide desquels on l'a réalisée con-

stitué une méthode générale. Elle s'applique à la génération de tous les autres corps gras naturels. Voilà comment la stéarine, la margarine, l'oléine, la butyrine, la phocénine, bref les principes immédiats des graisses animales et des huiles végétales se trouvent reproduits par la synthèse chimique.

Une remarque essentielle au point de vue de la philosophie des sciences trouve ici sa place. Pour aborder la reproduction d'un composé naturel, il est souvent nécessaire d'élever un édifice entier, fondé sur la formation d'êtres artificiels. C'est l'examen de ces derniers qui conduit à reconnaître les lois générales de la composition des êtres naturels et la voie suivant laquelle leur étude soit analytique, soit synthétique, peut être poursuivie avec quelque espérance de succès. Mais en retour les méthodes par lesquelles on reproduit tel ou tel principe isolé comportent une extension singulièrement féconde, car elles reposent presque toujours sur une loi plus générale ; la connaissance de cette loi permet de réaliser une infinité d'autres effets semblables aux premiers, de former une multitude d'autres substances, les unes identiques avec les substances naturelles déjà connues, les autres nouvelles et inconnues, et cependant comparables aux premières. Ce sont là des êtres artificiels, existant au même titre, avec la même stabilité que les êtres naturels : seulement, le jeu des forces nécessaires pour leur donner naissance ne s'étalt point rencontré dans la nature. Ces réflexions s'appliquent d'une manière frappante aux méthodes sur lesquelles l'art s'appuie pour effectuer la formation des corps gras naturels. En effet, les travaux qui m'ont conduit à ce résultat constituent en même temps le fondement d'une nouvelle théorie générale, celle des *alcools polyatomiques*.

Je viens de dire que la glycérine a la propriété de

se combiner aux acides gras, suivant trois proportions, pour donner naissance à trois séries de composés neutres; la même aptitude s'observe entre la glycérine et un acide quelconque, et j'ai obtenu ainsi trois séries générales de composés, comparables aux éthers par toutes leurs propriétés. On peut même combiner la glycérine avec les hydracides, et obtenir tout un ensemble de composés chlorhydriques, bromhydriques, etc., neutres comme les éthers et formés toujours suivant la même loi générale que les combinaisons de la glycérine avec les acides gras.

D'après ces faits, on voit que la glycérine présente vis-à-vis de l'alcool les mêmes relations que l'acide nitrique vis-à-vis de l'acide phosphorique. Le premier acide est monobasique et le second tribasique. Car l'acide nitrique ne forme avec les bases qu'une seule série de sels neutres, les nitrates, monobasiques; tandis que l'acide phosphorique produit avec les bases trois séries distinctes de sels neutres: les métaphosphates, monobasiques, les pyrophosphates, bibasiques, et les phosphates ordinaires, tribasiques. De même l'alcool ne produit avec les acides qu'une seule série de combinaisons neutres: les éthers formés par l'union de 1 équivalent d'alcool et de 1 équivalent d'acide avec élimination de 2 équivalents d'eau; tandis que la glycérine produit avec les acides trois séries distinctes de combinaisons neutres, toutes trois comparables aux éthers, mais formées par l'union d'un seul équivalent de glycérine, et de 1, 2, 3 équivalents d'acide, avec séparation de 2, 4, 6 équivalents d'eau.

Ce n'est pas tout: cette théorie conduit à une conséquence nouvelle, qui n'a point d'analogue dans l'étude des anciens alcools et qui augmente singulièrement la richesse des composés susceptibles d'être formés avec

la glycérine. En effet, au lieu d'unir la glycérine avec 2 ou 3 équivalents d'un même acide, on peut encore former des combinaisons neutres par l'union d'un seul équivalent de glycérine avec deux, et même avec trois acides différents; j'ai obtenu ainsi des substances complexes, d'autant plus remarquables que leurs semblables se retrouvent dans l'étude des corps gras naturels. De là résulte une variété presque infinie de combinaisons formées par l'union de la glycérine avec un petit nombre de composés simples.

Pour montrer toute la richesse, toute la variété des composés dont cette théorie permet de prévoir l'existence, il suffira de rappeler les nombres suivants: la glycérine, en s'unissant avec n acides à équivalents égaux, forme n combinaisons neutres; avec 2 équivalents de ces n acides pris un à un ou deux à deux, elle peut former

$$\frac{n(n+1)}{1.2} \text{ combinaisons neutres;}$$

avec 3 équivalents de ces n acides pris un à un, deux à deux, ou trois à trois, elle peut former

$$\frac{n(n+1)(n+2)}{1.2.3} \text{ combinaisons neutres.}$$

Si l'on admet l'existence de mille acides distincts, nombre certainement inférieur à la réalité, la multitude des composés glycériques du troisième ordre sera donc égale à

$$\frac{1000.1001.1002}{1.2.3},$$

c'est-à-dire à près de deux cents millions. En résumé la synthèse des corps gras neutres ne permet pas seulement de former artificiellement les quinze ou vingt

corps gras naturels connus jusque-là, mais elle permet encore de prévoir la formation de plusieurs centaines de millions de corps gras analogues et qu'il est désormais facile de produire de toutes pièces, en vertu de la loi générale qui préside à leur composition. C'est le développement nécessaire de ces séries générales de lois et de composés qui rend si difficile la solution de chaque problème synthétique envisagé isolément; la formation de la stéarine naturelle, par exemple, n'est devenue possible que le jour où l'on a réussi à y rattacher par une même relation générale la formation de toutes les autres combinaisons, soit naturelles, soit artificielles, de la glycérine. Tout corps, tout phénomène représente pour ainsi dire un anneau compris dans une chaîne plus étendue de corps, de phénomènes analogues et corrélatifs. Dès lors on ne saurait le réaliser individuellement, à moins d'être devenu maître de toute la série des effets et des causes dont il représente une manifestation particulière; mais par là même chaque solution acquiert un caractère de fécondité extraordinaire. Mais revenons à notre point de départ.

Tous les faits que je viens d'exposer peuvent être résumés par un mot : la glycérine est un *alcool triatomique*¹. La nature véritable de la glycérine étant ainsi éclaircie par l'expérience, il suffit d'appliquer à cette substance, envisagée comme un alcool triatomique, les diverses réactions qu'éprouve l'alcool or-

1. Les idées générales relatives à toute cette théorie ont été développées pour la première fois dans le mémoire suivant : Berthelot, *Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 668 et 672; 6 avril 1854. — Voy. aussi *Annales de chimie et de physique*, 3^e série, t. XLI, p. 317, 1854; t. LII, p. 428; 1858.

Quant aux mots d'*alcool polyatomique*, d'*alcool triatomique*, etc., ils ont été employés pour la première fois dans mon mémoire relatif aux combinaisons mannitiques; 1856. — Voy. *Annales de chimie et de physique*, 3^e série, t. LII, p. 428.

dinaire, non-seulement des acides, mais encore de la part des agents d'oxydation, de chloruration, de réduction, etc., pour en déduire, par une généralisation probable et régulière, la formation d'une multitude immense de composés, comparables à ceux que fournit l'alcool ordinaire, mais infiniment plus variés.

C'est ainsi que la notion des alcools polyatomiques s'est introduite dans la science, appuyée sur la synthèse des corps gras naturels, et développée par la découverte de près de cent cinquante combinaisons nouvelles dont elle m'avait permis de prévoir l'existence et la loi générale de formation.

XI.

Il resterait maintenant à exposer les méthodes générales par lesquelles j'ai effectué la synthèse des carbures d'hydrogène au moyen des éléments : c'est le point de départ de toute formation des matières organiques, tant parmi celles qui sont déjà accomplies que parmi celles qui pourront l'être à l'avenir. Mais l'exposition de ces résultats exigerait des développements très-étendus et qui sortiraient du cadre de cette leçon ; je me bornerai à renvoyer le lecteur à l'ouvrage que j'ai composé sur la synthèse en chimie organique ; il y trouvera le détail des expériences et l'enchaînement régulier des faits et des méthodes

XII.

Arrivés au terme de cette leçon, jetons un coup d'œil en arrière pour mieux juger des progrès accomplis par la synthèse en chimie organique et des

espérances de l'avenir, et passons en revue les résultats acquis.

Le point de départ de la formation des matières organiques est aujourd'hui le même que celui de la formation des matières minérales. En effet, nous sommes partis des éléments, c'est-à-dire du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. Avec ces éléments, et par le seul jeu des forces minérales, nous avons formé les composés binaires fondamentaux, et principalement les carbures d'hydrogène. Ils constituent, à proprement parler, la clef de voûte de l'édifice scientifique, car ce sont eux qui rassemblent toutes les parties de la chimie organique et les relient dans un même plan général. Après avoir formé les carbures d'hydrogène, nous avons construit, toujours en nous fondant sur des expériences réalisées, sur des méthodes, sur des lois générales, une nouvelle classe de combinaisons, les alcools, substances ternaires, sans analogues en chimie minérale, et cependant formées ici par le seul jeu des affinités.

La synthèse des carbures d'hydrogène et celle des alcools donnent à la chimie organique ses bases définitives; elles permettent de l'exposer tout entière, sans s'écarter des idées sur lesquelles repose la chimie minérale, sans rien ôter à la science de sa rigueur abstraite, et cependant sans sortir du domaine de l'expérience. En effet, les alcools deviennent à leur tour le point de départ d'une multitude de formations nouvelles.

Il suffit de combiner les alcools avec les acides pour obtenir les éthers, c'est-à-dire une nouvelle classe de composés artificiels, formés suivant une loi commune, et qui comprennent parmi eux un grand nombre de principes naturels. Tels sont, par exemple, les principes odorants de la plupart des fruits, l'essence aro-

matique du gaultheria, les essences irritantes de l'ail et de la moutarde, divers principes contenus dans les baumes, les matières cireuses désignées sous le nom de blanc de baleine et de cire de Chine, enfin la cire d'abeilles elle-même. Ces mêmes alcools, unis à l'ammoniaque, donnent naissance à des alcalis artificiels ; la formation régulière et les lois de composition de ces alcalis sont aujourd'hui connues ; elles permettent de regarder comme probable et prochaine la reproduction artificielle des alcalis naturels, tels que la morphine, la quinine, la strychnine, la nicotine et tant d'autres principes actifs contenus dans les végétaux.

A côté des combinaisons précédentes, formées par l'union des alcools avec d'autres principes, s'étend le domaine des substances que les alcools engendrent lorsqu'ils éprouvent des altérations plus profondes, et particulièrement lorsqu'ils subissent l'action de l'oxygène. En oxydant les alcools avec ménagement, on donne naissance aux aldéhydes, c'est-à-dire à un nouveau groupe de composés, très-curieux par leurs propriétés et par leurs aptitudes caractéristiques, et qui comprennent la plupart des essences oxygénées naturelles. Les principes odorants de la menthe et des amandes amères, le camphre ordinaire, les essences de reine de prés, de cannelle, de cumin, de girofle et d'anis, appartiennent à cette catégorie générale. Pour effectuer leur synthèse totale au moyen des éléments, il suffit de réaliser celle des alcools qui concourent à former lesdits aldéhydes. Une oxydation plus profonde des mêmes alcools engendre une autre classe de composés, non moins générale et non moins importante que celle des aldéhydes ; on veut parler des acides organiques. Une multitude d'acides naturels ont déjà été formés au moyen des alcools : tels sont notamment l'acide des fourmis, l'acide du vinaigre, l'acide du

beurre, l'acide de la valériane, plusieurs des acides gras proprement dits, l'acide du benjoin, l'acide du lait aigri, lequel se rencontre aussi dans les tissus animaux ; les acides de l'oseille, du succin, etc. A la vérité, plusieurs acides naturels, et particulièrement les plus oxygénés, tels que les acides malique, tartrique, citrique, si répandus dans les organes des plantes, n'ont pas été produits synthétiquement au moyen des alcools ; mais chaque jour montre leur formation synthétique comme plus voisine de nous.

Les acides, étant obtenus, deviennent l'origine de formations nouvelles. Sans rappeler les éthers qu'ils produisent en s'unissant avec les alcools, il suffira de citer les amides, c'est-à-dire les composés qui résultent de la combinaison de ces mêmes acides avec l'ammoniaque. A l'étude des amides se rattache sans doute la formation de tous les principes azotés naturels qui ne dérivent pas des alcools. Entre ceux de ces principes dont la synthèse est aujourd'hui réalisée, il suffira de nommer l'urée, l'un des corps les plus importants parmi les excréments des animaux supérieurs ; la taurine, matière contenue dans la bile, le sucre de gélatine et la leucine, substances alcalines fort répandues dans les tissus animaux ; l'acide hippurique, principe contenu dans l'urine des herbivores, etc.

Les groupes généraux de composés organiques qui viennent d'être signalés comprennent les matières volatiles et les corps que l'on peut former avec celles-ci. C'est un vaste domaine dans lequel la synthèse se meut aujourd'hui librement, en vertu de lois générales et de méthodes régulières dont chaque jour augmente la portée. Déjà on a reproduit par l'art une multitude de principes naturels compris dans les catégories qui précèdent, et l'on peut, sans s'aventurer, regarder comme probable et prochaine la synthèse de tous ceux qui s'y

rattachent. Cet ensemble constitue le premier étage de la chimie organique. Il comprend les composés naturels les plus simples et les mieux étudiés. Mais les principes fixes, tels que la fibrine et le ligneux, qui constituent les tissus des végétaux et des animaux, tels que les matières sucrées et albumineuses dissoutes au sein des liquides qui baignent ces tissus, demeurent en dehors des groupes généraux que l'on vient d'énumérer; la synthèse totale de ces matières, qui forme pour ainsi dire le second étage de l'édifice, est à peine ébauchée. Cependant dès aujourd'hui il est permis d'espérer, sans témérité, qu'elle pourra être atteinte à son tour, en se fondant sur les mêmes méthodes générales. En effet, la synthèse des corps neutres, accomplie au moyen de la glycérine et des acides gras, c'est-à-dire la synthèse de l'une des trois grandes classes de principes naturels dont il s'agit¹, est un premier gage des résultats futurs et justifie déjà les espérances que nous pouvons concevoir. Si nous sommes encore loin du but, nous devons espérer que de nouvelles recherches fondées sur ces premiers travaux viendront bientôt développer et préciser les faits inconnus, rectifier les généralités actuelles dans ce qu'elles ont de vague ou d'incomplet et fournir à la science des conceptions plus parfaites et plus pénétrantes.

On le voit, la synthèse présente un champ immense et tout nouveau, qui vient d'être ouvert et qu'il s'agit maintenant de parcourir. Au terme de cette nouvelle carrière se trouve la reproduction des principes sucrés et celle des principes albumineux. C'est le but suprême de la chimie organique, le plus éloigné, mais aussi l'un des plus importants, en raison du rôle essentiel que

1. Principes hydrocarbonés, principes azotés, principes gras.

ces principes jouent dans l'économie. En l'atteignant, la science pourra réaliser dans toute son étendue le problème synthétique, c'est-à-dire reproduire avec les éléments et par le seul jeu des forces moléculaires l'ensemble des composés définis naturels et des métamorphoses chimiques que la matière éprouve au sein des êtres vivants.

Ainsi tombe définitivement la barrière établie pendant tant d'années entre la chimie organique et la chimie minérale. Jusqu'ici tous les efforts tentés pour recomposer d'une manière générale les matières organiques à l'aide des éléments mis en évidence par l'analyse, et pour reproduire par l'art la variété infinie de leurs états et de leurs métamorphoses naturelles, étaient demeurés infructueux. Pour bien comprendre toute la difficulté d'un semblable problème, il suffit de rappeler que les composés organiques se rencontrent exclusivement au sein des êtres vivants, qu'ils résultent de l'association d'éléments peu nombreux, suivant des proportions fixes pour chacun de ces composés, et cependant variées presque à l'infini, quant à la multitude et aux propriétés de ces mêmes composés. Ces derniers constituent des groupements mobiles, instables, qui se forment et subsistent seulement dans des conditions délicates et compliquées, conditions qui n'avaient point été réalisées jusqu'ici, si ce n'est dans le sein des êtres organisés. L'ensemble de ces circonstances, et surtout l'impuissance de la chimie à reproduire l'association du carbone avec l'hydrogène et les composés si divers auxquels cette association donne naissance, tout avait concouru à faire regarder, par la plupart des esprits, la barrière entre la chimie minérale et la chimie organique comme infranchissable. Pour expliquer notre impuissance, on tirait une raison spécieuse de l'intervention de la force vitale, seule apte

jusque-là à composer les substances organiques. C'était, disait-on, une force particulière qui résidait dans la nature vivante et qui triomphait des forces moléculaires propres aux éléments de la matière inorganique. Et l'on ajoutait : « C'est cette force mystérieuse qui détermine exclusivement les phénomènes chimiques observés dans les êtres vivants; elle agit en vertu de lois essentiellement distinctes de celles qui règlent les mouvements de la matière purement mobile et quiescible. Elle imprime à celle-ci des états d'équilibre particuliers, et qu'elle seule peut maintenir, car ils sont incompatibles avec le jeu régulier des affinités minérales. » Telle était l'explication au moyen de laquelle on justifiait l'imperfection de la chimie organique, et on la déclarait pour ainsi dire sans remède.

Mais, dans l'étude des sciences, et surtout de celles qui touchent aux origines, il faut se garder également des affirmations téméraires et des déclarations prématurées d'impuissance; il ne faut point restreindre *a priori* la portée des connaissances futures dans le cercle étroit des connaissances actuelles, ni surtout poser des bornes absolues qui n'expriment autre chose que notre ignorance présente. Combien de fois ces bornes ont été renversées, ces limites dépassées !

En proclamant ainsi notre impuissance absolue dans la production des matières organiques, deux choses avaient été confondues : la formation des substances chimiques, dont l'assemblage constitue les êtres organisés, et la formation des organes eux-mêmes. Ce dernier problème n'est point du domaine de la chimie. Jamais le chimiste ne prétendra former dans son laboratoire une feuille, un fruit, un muscle, un organe. Ce sont là des questions qui relèvent de la physiologie; c'est à elle qu'il appartient d'en discuter les termes, de dévoiler les lois du développement des organes, ou,

pour mieux dire, les lois du développement des êtres vivants tout entiers, sans lesquelles aucun organe isolé n'aurait ni sa raison d'être ni le milieu nécessaire à sa formation.

Mais ce que la chimie ne peut faire dans l'ordre de l'organisation, elle peut l'entreprendre dans la fabrication des substances renfermées dans les êtres vivants. Si la structure même des végétaux et des animaux échappe à ses applications, au contraire elle a le droit de prétendre à former les principes immédiats, c'est-à-dire les matériaux chimiques qui constituent les organes, indépendamment de la structure spéciale en fibres et en cellules que ces matériaux affectent dans les animaux et dans les végétaux. Cette formation même et l'explication des métamorphoses pondérales que la matière éprouve dans les êtres vivants constituent un champ assez vaste, assez beau : la synthèse chimique doit le revendiquer tout entier.

C'est ce nouveau point de vue général qui est développé dans l'ouvrage annoncé plus haut : ce livre est consacré à l'étude des méthodes par lesquelles on peut réaliser la formation des principes immédiats, sans le concours des forces particulières à la nature vivante. Dans cet ouvrage, nous avons prouvé que les affinités chimiques, la chaleur, la lumière, l'électricité suffisent pour déterminer les éléments à s'assembler en composés organiques. Or nous disposons de ces forces à notre gré, suivant des lois régulières et connues ; entre nos mains, elles donnent lieu à des combinaisons infinies par leur nombre et par leur variété. Voilà comment nous reproduisons dès à présent une multitude de principes naturels, et comment nous avons l'espoir légitime de reproduire également tous les autres. Par le fait de cette formation et par l'imitation des mécanismes qui y président

dans les végétaux et dans les animaux, on peut établir, contrairement aux opinions anciennes, que les effets chimiques de la vie sont dus au jeu des forces chimiques ordinaires, au même titre que les effets physiques et mécaniques de la vie ont lieu suivant le jeu des forces purement physiques et mécaniques. Dans les deux cas les forces moléculaires mises en œuvre sont les mêmes, car elles donnent lieu aux mêmes effets. La chimie organique, développant chaque jour cette démonstration, poursuivra désormais sa marche dans la voie synthétique, jusqu'à ce qu'elle ait parcouru tout son domaine et qu'elle ait défini ses limites, aussi complètement que peut le faire aujourd'hui la chimie minérale. Par là elle formera avec cette dernière un ensemble continu, procédant des mêmes méthodes et des mêmes lois générales, en même temps qu'elle constituera à la physiologie une base et des instruments pour s'élever plus haut.

DES
LOIS DE NOMBRES EN CHIMIE
ET
DE LA VARIATION
DE LEURS CONSTANTES

PAR
M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE
MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

LEÇON PROFESSÉE A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

LE 17 FÉVRIER 1860

MESSIEURS,

Les lois qui régissent la constitution des corps dont l'analyse a déterminé les proportions pondérales et qui fixent invariablement pour chacun d'eux la valeur avec laquelle ils entreront désormais dans toutes les combinaisons chimiques, sont peut-être la plus belle conquête de la science moderne. La loi de Proust, la loi des équivalents (à laquelle il est impossible de ne pas attacher le nom de Berzélius), les lois de Dalton, de Gay-Lussac, de Dulong et Petit, de Mitscherlich, la loi des substitutions de M. Dumas avec laquelle se développe en ce moment la chimie organique, toutes ces lois présentent ce caractère commun qu'elles introduisent dans la science une idée fondamentale : l'invariabilité de composition de l'espèce chimique et la nécessité des nombres simples pour établir les rapports des éléments dans les corps composés. Cependant les applications de ces lois ne prennent une véritable rigueur qu'à une double condition.

D'abord, il faut s'astreindre à caractériser l'espèce chimique d'une manière rigoureuse et invariable : sous ce rapport les grands et nombreux travaux de M. Chevreul ont fixé définitivement l'opinion des chimistes ; et la matière paraît assez épuisée pour qu'il n'y ait aucune convenance à la traiter de nouveau devant une assemblée composée comme celle à laquelle j'ai l'honneur de m'adresser.

Il n'en est pas de même des perturbations que peuvent subir ces lois dans le mouvement des molécules au sein des matières qui se combinent, lorsqu'on change les circonstances physiques, en particulier la température et la pression, sous l'influence desquelles on détermine habituellement les coefficients ou constantes des combinaisons chimiques. Les lois si simples et, qu'on me pardonne cette expression, si limpides de la chimie ont été découvertes, heureusement pour nous, dans un temps où les lois de Mariotte et de Gay-Lussac (sur la dilatation des gaz) étaient universellement admises comme représentant d'une manière immuable les variations de volume des gaz sous l'influence de la chaleur et de la pression, dans un temps où un très-petit nombre de chaleurs spécifiques des corps simples était approximativement déterminé. Les grands travaux de M. Despretz, de M. Regnault, de M. Neumann, etc., ont profondément modifié l'opinion qu'on doit avoir sur la valeur absolue des constantes de la chimie; mais, en même temps, ils nous ont donné la raison de leurs variations avec les données physiques de l'expérience. — Les recherches de M. Mitscherlich sur les angles des cristaux et leur variation avec la température, de M. Dumas, qui montre un élément, le soufre, échappant seul avec un écart considérable à la loi des rapports les plus simples entre la densité de vapeur et l'équivalent des corps telle qu'elle a été établie par Gay-Lussac, tous ces faits de la plus haute importance m'ont semblé mériter une discussion sérieuse devant vous; j'y rattacherai les résultats des travaux que M. Troost et moi nous avons entrepris sur les densités de vapeur. Ce seront des conséquences à l'appui des principes de philosophie chimique qui vont faire le sujet de cette leçon. Vous me pardonnerez si je m'acquitte d'une manière imparfaite d'une tâche aussi difficile :

j'aurai au moins essayé de mettre mon sujet au niveau des intelligences d'élite et des notabilités scientifiques qui me font l'honneur de m'écouter.

1^{re} Loi des proportions chimiques.

Aucune expérience décisive ne nous permet de penser aujourd'hui que les équivalents des corps puissent varier avec la température, ou que les corps composés qui se forment sous l'influence des pressions considérables dont M. de Senarmont a popularisé l'emploi dans nos laboratoires, puissent posséder un moment où ils se produisent une composition différente de celle que leur assignent les expériences faites dans les conditions ordinaires de l'observation. Il est vrai que des corps très-stables, comme le carbonate de potasse, d'après une observation intéressante de M. Jacquelin, laissent échapper souvent une partie de leurs éléments les plus volatils par la calcination. Ainsi, j'ai constaté moi-même que le carbonate de baryte peut perdre à la lampe-forge jusqu'à 4 pour 100 de son poids : mais, ici, l'altération du vase de platine indique une véritable décomposition ; elle devient même complète à cette température pour le carbonate de strontiane, elle est encore plus facile, comme tout le monde le sait, lorsqu'on opère sur le carbonate de chaux. Des expériences tentées dans cette direction ne pourraient devenir concluantes que si l'on s'entourait de précautions extrêmes pour éviter toute erreur d'appréciation ; et, dans l'opinion commune, elles devraient très-probablement établir une complète indépendance entre la valeur des nombres qui représentent les équivalents et les conditions physiques au milieu desquelles on se sera placé pour les obtenir.

2^e Loi de Dalton.

La loi des proportions multiples n'existe pas seulement en chimie. Ces rapports simples qui la constituent se retrouvent dans le nombre des vibrations des sons qui composent la gamme, ils régissent avec une admirable précision l'arrangement des organes des plantes autour de leur tige et la disposition des faces et des plans de clivage dans les matières régulièrement cristallisées. La loi de Dalton et la loi de dérivation d'Italy ont donc des analogies très-intimes. La discussion que je vais entamer sur l'influence que peut avoir la température sur les variations de forme des cristaux nous amènera à des principes dont toutes les conclusions seront immédiatement applicables à la loi des proportions multiples. — L'illustre auteur de la loi de l'isomorphie a lui-même établi que les angles des cristaux étaient variables avec la température, ce qui ressort, d'ailleurs, comme conséquence immédiate, des travaux de M. de Senarmont sur la conductibilité des matières cristallisées suivant des directions déterminées par leurs propriétés optiques. Or, un cristal est uniquement caractérisé par les angles dièdres que font entre eux les faces qui le constituent, de sorte que l'on peut faire mouvoir par la pensée toutes ces faces parallèlement à elles mêmes dans l'espace, et les transporter ainsi à des distances variables sans que la forme du cristal en soit altérée pour le minéralogiste. On peut donc, avec quatre faces de ce cristal (choisies convenablement pour la plus grande simplicité et non parallèles), composer par la pensée un tétraèdre déterminé géométriquement par trois de ses arêtes aboutissant à un point et que l'on prolonge indéfiniment pour obtenir les axes du cristal; les longueurs de ces arêtes

sont les paramètres du cristal, leurs valeurs relatives et les angles plans qu'ils font deux à deux varient d'une espèce cristallographique à l'autre et déterminent la forme primitive. Il suffit de savoir que le coefficient de dilatation de la matière du cristal n'est pas le même suivant chaque axe pour s'expliquer que le cristal change en général de forme primitive, que les angles changent de valeur avec la température. Mais, si on prend une cinquième face du cristal, on pourra toujours l'amener à contenir une des arêtes du tétraèdre primitif et déterminer la distance à laquelle cette face coupe les axes du cristal. On trouvera que les rapports de ces distances, déterminées ainsi sur les mêmes axes, seront des nombres simples : c'est la loi de symétrie d'Haüy. Il est bien clair que le coefficient de dilatation de la matière étant le même suivant chaque axe d'élasticité, ces rapports ne changeront pas et que par suite la symétrie du cristal ne sera pas atteinte par les variations de température.

Il en est de même certainement quant aux relations de constitution qui existent entre les corps formés des mêmes éléments en proportions diverses et dont la composition obéit à la loi de Dalton : toutes les expériences faites à haute température prouvent clairement que cette loi est immuable. Il est vrai que quelques-unes de ces combinaisons n'existent qu'entre certaines limites de température. — Mais alors on observe des changements brusques de composition qui sont eux-mêmes une confirmation de la loi générale.

3^e Loi de Mitscherlich.

L'idée qui m'a guidé dans toutes les considérations que je viens d'avoir l'honneur de vous exposer, c'est que les grandes lois de la nature sont surtout remar-

quables par leur simplicité, ce qu'il faut admettre par induction, sans chercher à en donner des preuves incontestables. Ces lois découvertes avec des nombres inexacts, au moyen d'instruments imparfaits, ont une expression très-simple à leur entrée dans la science. Mais leurs applications décèlent immédiatement leurs défauts et notre propre faiblesse. Malgré nous, en effet, pour traduire une loi dans notre langage, et avec les unités que nous avons adoptées, nous l'avons développée en une série convergente dont le premier terme seul s'est offert à notre esprit. Et encore dans ce premier terme nous voyons bientôt que les coefficients, admis comme constants, ne le sont pas réellement et qu'ils dépendent eux-mêmes de la variable que nous avons voulu dégager. — Nous ignorons sans doute la nature des variables qu'il faut faire entrer dans la formule qui est la solution du problème; mais, en attendant, admettons-le comme résolu et perfectionnons la loi découverte en cherchant l'influence des causes perturbatrices que nous avons introduites par le choix de nos unités. Je suis persuadé que le calcul de ces perturbations auquel on commence déjà à se livrer, ne sera pas sans influence sur la découverte de quelques faits ou de quelques corps importants qui nous seront indiqués par l'étude des propriétés physiques faite à ce point de vue. Je considérerai donc la loi de Mitscherlich comme absolument vraie, en admettant que les atomes des corps composés, formés du même nombre d'éléments, groupés de la même manière, ont exactement la même forme primitive, avec des angles identiques, pouvant par conséquent se superposer exactement dans la cristallisation sans que la forme du cristal complexe et de chacun de ses éléments diffère d'une quantité quelconque.

La loi ainsi énoncée avec des équivalents convena-

blement choisis et des angles parfaitement déterminés, serait tout à fait inexacte. Il existe dans l'application, en effet, des causes perturbatrices que nous allons rechercher en prenant un exemple très-connu.

Le carbonate de chaux et le carbonate de magnésie composés d'éléments identiques ou isomorphes, c'est-à-dire possédant le même nombre d'atomes, groupés de la même manière, devraient aussi cristalliser de la même manière puisqu'ils se rencontrent ensemble dans la dolomie. — Leurs formes, il est vrai, sont bien des rhomboèdres, mais leurs angles sont notablement différents : l'angle de la magnésie carbonatée étant 107° , l'angle du calcaire étant $105^\circ 5'$. On aperçoit néanmoins les circonstances dans lesquelles ces deux matières ont pu se superposer en cristallisant, c'est-à-dire posséder exactement les mêmes angles, si on tient compte des circonstances physiques au milieu desquelles on peut les supposer placées (la température et la pression qui agissent de la même manière pour altérer la forme du cristal). Grâce aux travaux de M. Mitscherlich et de M. de Senarmont, nous pourrions très-facilement imaginer les circonstances de température et de pression nécessaires pour arriver à identifier les deux angles du rhomboèdre dans la magnésie carbonatée et le calcaire.

En appelant δ et δ' les coefficients de dilatation linéaire de la magnésie carbonatée suivant l'axe de symétrie, et perpendiculairement à cet axe, supposant de plus $\delta > \delta'$, il est clair qu'en chauffant le cristal, on tendra à l'allonger suivant l'axe et par conséquent à diminuer l'angle du rhomboèdre, jusqu'à ce qu'il prenne la valeur qui convient au carbonate de chaux.

On pourrait ainsi calculer les températures¹ auxquelles il faut comparer le carbonate de chaux et le carbonate de magnésie pour les trouver isomorphes. De plus, les coefficients de dilatation suivant les axes d'élasticité étant variables d'une substance à l'autre, on peut concevoir qu'à une certaine température, le rapport des deux axes d'élasticité qui coïncident ici avec les axes du prisme hexagonal régulier, sera le même pour le calcaire et la magnésie carbonatée. Il serait curieux de vérifier par l'expérience si l'on peut, selon ce système de raisonnement, expliquer la formation des dolomies que, à ma connaissance, nous n'avons pu encore reproduire dans nos laboratoires, quoiqu'on puisse facilement faire cristalliser séparément le calcaire (G. Rose) et le carbonate de magnésie (de Senarmont).

On voit donc que la loi de Mitscherlich serait vraie dans son interprétation la plus rigoureuse, et telle qu'elle est sortie de la comparaison des arsénates et des phosphates cristallisés, si on pouvait comparer entre eux les cristaux à des températures convenables choisies pour chacun d'eux.

En d'autres termes, la loi de constitution des corps cristallisés est donnée en fonction des angles, ceux-ci sont fonction de la température et des coefficients de dilatation ; enfin les coefficients de dilatation tiennent à la nature des corps par des liens qui nous échappent aujourd'hui de la manière la plus complète, mais que

1. Soient a et b les longueurs d'axe dans la magnésie carbonatée, et c le rapport des axes dans le calcaire à 0° , les cristaux seront identiques quand on aura

$$\frac{a(1 + \alpha t)}{b(1 + \beta t)} = c$$

qui permet de calculer immédiatement la valeur de t .

la loi de Mitscherlich nous permettra peut-être d'atteindre à la suite de nombreuses comparaisons.

Les mêmes raisonnements s'appliquent à l'influence de la pression sur la forme des cristaux. Si la compressibilité des matières cristallisées considérée suivant chaque axe d'élasticité est différente, non-seulement dans la même substance, mais différente encore, comme c'est très-probable, entre les substances isomorphes elles-mêmes, on conçoit que la forme primitive d'un cristal varie dans ses dimensions avec la pression sous laquelle il s'est formé. Bien plus on doit admettre qu'il en est de même pour la température et pour la pression, et que deux corps pourraient présenter des angles absolument identiques, et cristalliser ensemble sous l'influence d'une pression considérable, quand même ils cesseraient d'être isomorphes à la pression ordinaire. C'est une conséquence forcée de l'inégalité dans la compressibilité des substances isomorphes, et elle doit se traduire par la même loi mathématique que les résultats de l'inégalité dans la dilatabilité. La pression sous laquelle s'est formée la dolomie serait donc encore une condition de son existence, au moins quand elle possède la composition chimique et les angles qu'elle affecte dans certaines circonstances de ses gisements.

Ces circonstances expliquent bien aussi pourquoi nous réussissons si peu dans nos laboratoires à faire cristalliser ensemble des substances isomorphes à la manière des minéraux, à moins que ces substances n'appartiennent au système régulier. C'est qu'en effet nos procédés opératoires nous permettent difficilement d'agir avec pression sous toutes les températures ou à des températures et à une pression quelconques sur des matières qui se sont alternativement produites soit à la surface soit dans les profondeurs de la croûte terrestre.

4^e Loi de Dulong et Petit.

La manière la plus simple d'exposer la loi de Dulong et Petit a été introduite dans l'enseignement par M. Dumas; elle consiste à faire voir que la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré¹ la température des corps simples est toujours la même, quand on prend de ces corps un poids représenté par l'équivalent thermique. On en conclut tout de suite que le produit de l'équivalent thermique par la chaleur spécifique est un nombre constant ou bien encore que la chaleur spécifique de l'atome est invariable pour les corps simples. On écrit le plus souvent la loi sous la forme suivante :

$$P \times C = n.$$

P étant l'équivalent, C la chaleur spécifique et n le nombre constant.

Il est à remarquer que le nombre constant n n'est autre chose que la chaleur spécifique de l'hydrogène, si on prend, comme on le fait presque toujours aujourd'hui, l'équivalent de l'hydrogène pour unité, de sorte que l'équation précédente doit s'écrire

$$P \times C = 3.33.$$

3.33 est le nombre donné par l'observation ou mieux encore celui qu'on calcule avec la chaleur spécifique du mercure, laquelle, je crois, doit ici servir de terme de comparaison à cause de la faible variabilité de cette

1. Il ne faut pas dire : pour porter de 0° à 1° la température des corps, parce que ce n'est pas toujours à ces températures qu'il faut considérer les chaleurs spécifiques des corps pour vérifier le mieux possible la loi.

chaleur spécifique avec la température. Quand on fait l'oxygène $O = 1$, on a

$$P \times C = 0.42$$

(ou bien 42 pour $O = 100$) et 0.42 devient la chaleur spécifique de l'oxygène. Cette observation qui, ce me semble, a passé inaperçue, devient évidente en faisant $O = 1$, C doit alors représenter la chaleur spécifique de l'oxygène.

Ce nombre 0.42 (qui devient 42 pour $O = 100$), représente pour l'oxygène la chaleur spécifique théorique, telle qu'on la déduit de la chaleur spécifique du mercure et de l'hydrogène. C'est le nombre que l'on devrait obtenir si, sous le rapport de la chaleur spécifique, tous les corps simples pouvaient être immédiatement comparés entre eux à toutes les températures. Malheureusement il n'en est pas ainsi, et M. Regnault a fait voir à la suite de ses belles et nombreuses recherches, que ce nombre 42 ou 0.42 ne représentait pas bien exactement le produit $P \times C$, quand il s'agit des corps simples, même les plus faciles à produire à l'état de pureté. C'est qu'en effet, comme il l'a fort bien dit, ces corps ne sont pas tous comparables par leurs chaleurs spécifiques, quand on détermine celles-ci entre les mêmes intervalles de température.

Je crois cependant que les physiciens ont tort de faire varier dans leurs tables ce nombre 0.42 qui représente forcément dans la formule la chaleur spécifique de l'oxygène et par suite un nombre constant. Il vaudrait beaucoup mieux à côté de la chaleur spécifique donnée par l'expérience, mettre la chaleur spécifique *calculée* en parlant de la chaleur spécifique d'un corps convenablement choisi : on rentrerait dans les habitudes adoptées en chimie, et on ferait cesser une certaine obscurité dont l'enseignement de ce qui se

rattache à la loi de Dulong et Petit, n'est pas encore complètement dégagé.

Dans la formule

$$PC = n$$

P et n sont des nombres invariables. Si la loi de Dulong et Petit est exactement vraie, cette équation doit être satisfaite en prenant pour P l'équivalent thermique (nous ferons toujours $H = 1$, et par suite $n = 3.3$). On vient de dire qu'il n'en est pas ainsi, et que la chaleur spécifique C varie avec l'état physique du corps et par suite avec la température dont elle est une fonction inconnue. Il s'ensuit que la loi de Dulong et Petit pourrait être attaquée fort sérieusement, si beaucoup de corps simples (ce que je dis des corps simples s'applique aux corps composés en se conformant à l'énoncé donné par M. Regnault) se trouvaient par exemple dans le cas de l'eau dont la chaleur spécifique varie avec son état physique, de manière à devenir entre 0° et 100° successivement $\frac{1}{3}$, 1, et $\frac{1}{2}$ en nombres ronds. On conçoit même que la loi exprimée par la formule

$$PC = P.f(t) = n.$$

deviendrait illusoire si, en faisant varier la température T entre des limites même assez étendues, on pouvait obtenir pour $f(t)$ (ou la chaleur spécifique) des valeurs très-différentes de celle qui satisfait à l'équation; il suffirait pour cela que la chaleur spécifique du corps dont l'équivalent est P, fût, entre deux températures convenablement choisies, notablement différente de la chaleur spécifique déterminée entre deux autres températures convenablement éloignées des premières. Il n'en est pas, il est vrai, ordinairement ainsi, et l'on peut admettre, avec M. Regnault, que la loi de Dulong et Petit se vérifierait exactement si on

considérât tous les corps à des températures où ils fussent comparables. De plus, entre les limites auxquelles les physiciens opèrent le plus habituellement, on sait que la chaleur spécifique observée et celle qu'on peut déduire de la formule de Dulong et Petit ne diffèrent en général entre elles que comme les nombres 38 et 42, c'est-à-dire d'un dixième de leur valeur environ, pourvu qu'on choisisse convenablement l'état physique sous lequel les corps doivent être comparés. Mais avec toutes ces restrictions, la loi s'applique encore difficilement dans la pratique, elle embarrasse souvent l'intelligence des jeunes gens auxquels on l'enseigne. On rendrait son expression et son usage plus faciles, si on déterminait une bonne fois la constante n en comparant entre elles les nombreuses expériences de M. Regnault, ce qui donnerait la valeur théorique de la chaleur spécifique de l'hydrogène. On partirait par exemple de la chaleur spécifique du mercure 0.0333, laquelle paraît la moins variable avec la température, et on calculerait n avec la formule $Hg \times 0.0333 = n$, et d'où $n = 3.33$. La chaleur spécifique de l'hydrogène trouvée par l'expérience est 3.4 à peine différente de celle qu'on déduit de l'équivalent thermique et de la capacité du mercure. Les chaleurs spécifiques des corps simples déduites de la théorie deviennent donc :

Eq. thermiques.		Chaleurs spécifiques théoriques.		Chaleurs spécifiques en faisant $n =$
H	1	3.33	Hydrogène.....	1
C	12	0.27	Carbone.	$\frac{1}{12}$
O	8	0.42	Oxygène.	$\frac{1}{8}$
S	16	0.21	Soufre.	$\frac{1}{16}$
K	19.5	0.17	Potassium.....	$\frac{1}{19.5}$
Na	11.5	0.29	Sodium.....	$\frac{1}{11.5}$
Hg	100	0.033	Mercure.	$\frac{1}{100}$
etc.	etc.	etc.	etc.	etc.
Eau		1.00	Eau.....	$\frac{1}{3.33}$

En faisant $n = 1$, ce qui revient à prendre, comme l'a proposé déjà M. Jamin, la chaleur spécifique de l'hydrogène pour unité, on aurait une simplification encore plus grande, puisque les chaleurs spécifiques des corps simples ne seraient plus que les inverses des équivalents thermiques tels qu'ils sont inscrits dans le précédent tableau.

Quand la chaleur spécifique observée et la chaleur spécifique ainsi calculée offrent des discordances un peu fortes et que l'on ne peut faire disparaître en divisant ou multipliant par un nombre simple l'équivalent adopté, il est utile de rechercher les causes de cet écart exceptionnel. On peut les trouver souvent dans l'impureté des matières qui ont servi à l'expérience, et, sous ce rapport, comme l'a fait remarquer M. Regnault, la chaleur spécifique d'un corps simple est le meilleur criterium de son homogénéité. Mais si cette explication ne suffit pas, il faut nécessairement, pour conserver à la loi de Dulong et Petit sa généralité, faire intervenir l'état physique sous lequel les corps se présentent à nous.

Il serait dès lors fort possible que la chaleur spécifique, variant avec un grand nombre de circonstances indépendantes de la composition des corps, fût un nombre complexe exprimant la résultante de plusieurs forces diverses, résultante qui ne représenterait pas exactement, comme le supposait Dulong, la chaleur spécifique de l'atome lui-même. On sera peut-être conduit plus tard, pour faire concorder les chaleurs spécifiques théoriques avec les chaleurs spécifiques observées, à modifier l'espèce de constante qui doit être employée dans ces comparaisons, afin que cette constante dépende uniquement de la nature chimique des corps. — C'est alors seulement qu'on peut espérer de donner à la loi de Dulong et Petit une ex-

pression nouvelle qui permette de calculer avec précision les chaleurs spécifiques des corps simples, en les déduisant de leurs équivalents et de la chaleur spécifique de l'hydrogène et en écartant l'influence qu'exercent sur les corps les variations de la température et de la pression.

5^e Loi de Gay-Lussac.

On peut exprimer très-simplement la loi de Gay-Lussac en disant que les densités des corps gazeux sont proportionnelles à leurs poids atomiques : elle est immédiatement transformable en formule et, en appelant E le poids atomique, D la densité de vapeur, on a

$$\frac{D}{E} = \text{constante.}$$

Cette constante, en prenant $H=1$, n'est autre chose que la densité de l'hydrogène que nous désignerons par D_h . Il en résulte une règle fort simple, donnée par Ampère, pour trouver à l'instant la densité de vapeur d'un corps : c'est de multiplier son poids atomique par la densité de l'hydrogène $D = E \times D_h$. La même règle s'applique avec la même facilité quand on rapporte les poids atomiques à l'oxygène ; seulement, il faut remplacer dans la formule D_h par la densité de l'oxygène D_o . On voit qu'il suffit de connaître les poids atomiques et la densité de l'hydrogène pour obtenir immédiatement la densité de vapeur d'un corps quelconque. Il est donc complètement inutile de se charger la mémoire de la densité des corps gazeux, quand on peut les calculer si facilement : c'est un très-bon conseil à donner aux jeunes chimistes. Les résultats ainsi calculés et les nombres obtenus par l'expérience sont tellement concordants, à très-peu d'exceptions

près, qu'il n'y a pas lieu de se préoccuper des différences que le calcul et l'observation peuvent présenter.

On peut se servir, dans ce calcul, des équivalents au lieu de poids atomiques : quand les poids atomiques sont identiques aux équivalents, il n'y a aucune modification à apporter aux nombres fournis par le calcul. Seulement, quand on s'est servi d'équivalents et que le corps dont on cherche la densité de vapeur représente 4 volumes ou 1 volume de vapeur, il faut ou diviser ($E=4$ volumes) par 2, ou multiplier ($E=1$ volume) par 2, pour avoir cette densité. — Cette petite règle qu'on a appliquée quelquefois au calcul des densités de vapeur en chimie organique, la seule qu'on puisse employer pour vérifier les densités de vapeur des corps simples, mérite d'être propagée par l'enseignement : elle rend de très-utiles services aux élèves.

Aujourd'hui, grâce aux progrès de la chimie organique et aux théories fécondes que les travaux modernes y ont fait naître, on est ramené vers l'adoption des poids atomiques, du moins pour les corps simples. C'est ce qui arrive quand on prend, depuis les travaux de Gerhardt, pour équivalents des corps simples $H=1$, $O=16$, $S=32...$, etc., au lieu de $H=\frac{1}{2}$, $O=8$, $S=16$, comme on le faisait autrefois, à l'époque où les poids atomiques étaient généralement adoptés. — Autrefois, on supposait que l'équivalent devait représenter 1 volume ; aujourd'hui, on admet qu'il en représente 2. — Tout cela, au fond, revient exactement au même. — Mais il en résulte pour nos calculs de petites simplifications que je me permettrai d'exposer dans les notes d'une leçon et qu'on trouverait peut-être indignes d'un mémoire sur ces hautes matières.

Si on admet que l'on prend pour unité de poids le gramme et que les nombres qui représentent nos équivalents tels qu'ils sont admis aujourd'hui expriment

des grammes, 1 gramme d'hydrogène représentant $11^{\text{m}},1$ de gaz, on voit que les équivalents des corps gazeux représentent les volumes suivants :

Oxygène.....	=	1 ^{re}	5 ^{ht} ,55
Soufre.....	=	1....	5 ,55
Hydrogène.....	=	2.....	11 ^{ht} ,1
Azote.....	=	2.....	11 ,1
Ammoniaque.....	=	4.....	22 ^{ht} ,2
Gaz oléfiant.....	=	4.....	22 ,2
Pentachlorure de			
phosphore.....	=	8.....	44 ^{ht} ,4
Sel ammoniac.....	=	8... ..	44 ,4
etc.		etc.	etc.

Quand donc on voudra savoir quel est le volume d'un gaz quelconque qui peut sortir d'une réaction et dont on connaît le poids, il est bien clair qu'en divisant ce poids par l'équivalent du gaz et multipliant ce rapport par l'un des nombres $5^{\text{ht}},55$, $11^{\text{ht}},1$, $22^{\text{ht}},2$, $44^{\text{ht}},4$, suivant le nombre des volumes que représente cet équivalent, on aura immédiatement le volume de gaz produit par la réaction (à 0° et 760^{mm}), sans avoir besoin de faire intervenir la densité du gaz dans un pareil calcul. Ceci paraît étrange au premier abord ; mais on s'en rendra compte facilement en réfléchissant que ce volume sera toujours le même pour un même nombre d'équivalents d'hydrogène, ou de chlore, ou d'acide carbonique, d'oxygène ou de vapeur de soufre, d'ammoniaque ou de gaz oléfiant, etc., quoique les densités de ces gaz soient essentiellement différentes. Ces volumes sont donc complètement indépendants de la densité, quand on les fait dépendre des équivalents ; ceux-ci, en effet, introduisent la densité sans qu'on s'en aperçoive. On voit, de plus, que dans les calculs numériques de la chimie, il est complètement inutile, pour transformer des poids en volume, de connaître les

densités de chacun des corps gazeux; l'équivalent en poids et en volumes suffit entièrement d'après cette méthode.

Tous les calculs se simplifient encore plus quand on admet que l'équivalent représente toujours 2 volumes (au moins pour les corps simples); alors le seul coefficient qu'il faut connaître dans cette hypothèse est le nombre 41^m,4.

En allant plus loin, si on voulait prendre la densité de l'hydrogène pour unité, les densités de vapeur des corps simples deviendraient identiques à leur poids atomiques : d'après ce que nous venons de voir, cette simplification n'aurait peut-être pas une très-grande utilité pour abréger des calculs aussi rapides que ceux dont je viens de donner la méthode, mais elle procurerait une grande unité à tout notre système de numération chimique; surtout si la chaleur spécifique de l'hydrogène était elle-même considérée comme unité, la chaleur spécifique des corps simples devenant l'inverse de leurs équivalents thermiques.

On rendrait également un grand service aux chimistes si on remplaçait dans nos tables la densité par le poids du litre des gaz. Leurs rapports resteraient les mêmes; et, quand on voudrait avoir une valeur absolue, on ne serait plus obligé de multiplier ces nombres par la densité de l'air 1.293, ce qui est une perte de temps et une cause d'erreur absolument inutiles. Du reste, les jeunes gens sont tellement habitués à considérer la densité comme un poids sous un certain volume pris pour unité, qu'ils regardent presque toujours ces densités de gaz inscrites dans nos tables comme étant sans rapport avec la densité de l'air; et dans leurs calculs il est bien rare qu'ils ne négligent ce facteur 1.293, qui est, en effet, d'une inutilité complète. — Déjà depuis longtemps, si je ne me trompe, M. Regnault a de-

mandé cette réforme dans ses cours du collège de France; il serait bien à désirer qu'on l'adoptât.

Je demanderai la permission à mes lecteurs de revenir sur cette question importante de la détermination du poids atomique ou, si on aime mieux, de la détermination de l'équivalent en volume dont le poids atomique dépend.

Il semble aujourd'hui, d'après l'opinion des chimistes qui ont établi les théories les plus modernes en chimie organique, que les composés définis ne peuvent représenter que 2 ou 4 volumes. — Quand les équivalents ordinaires (pour l'oxygène par exemple) ne représentent qu'un volume, on les double et cela me paraît parfaitement légitime. Mais quand ces équivalents représentent 8 volumes comme le chlorure de phosphore, le chlorhydrate d'ammoniaque, on cherche à démontrer qu'à la température où l'expérience qui fixe la densité de vapeur a été prise, l'équilibre des molécules s'est trouvé momentanément détruit et que le corps a été complètement dissocié. Ce ne serait plus, alors, une combinaison, ce serait un simple mélange. M. Cannizzaro, dans un travail extrêmement intéressant qu'il a publié sur cette matière, s'est même appuyé sur les expériences dépendant des phénomènes de dissociation dont j'ai inséré une analyse sommaire dans les comptes rendus¹. J'ai fait voir dans des articles de la bibliothèque de Genève que cette opinion, en ce qui concerne le chlorhydrate d'ammoniaque, n'était pas fondée. — Mais, laissant de côté ces hypothèses, je me demande sur quoi on pourrait établir aujourd'hui l'impossibilité d'admettre que des corps représentent 8 et 16 volumes de vapeur.

1. Voy. comptes rendus, t. XLV, p. 857, Archives des sciences de la Bibliothèque universelle, nouvelle période, t. VI, p. 266, et enfin dans le même recueil, numéro de septembre de l'année 1860.

Je veux bien que tous les corps simples représentent 2 volumes de vapeur; et on fera rentrer dans cette catégorie le zinc dont M. Troost et moi nous venons de fixer la densité à 4100° en lui laissant son équivalent actuel, le sélénium et le tellure dont nous avons déterminé la densité à plus de 4400° , en doublant leur équivalent comme pour le soufre et l'oxygène. J'admets encore que les composés binaires, comme le protoxyde d'azote, le chlorure d'aluminium, l'ammoniaque, l'acide chlorhydrique, représentent 2 ou 4 volumes de vapeur; mais pourquoi des combinaisons plus complexes, un sel comme le chlorhydrate d'ammoniaque, un sel double comme le chlorure de mercure et d'ammonium avec une formule en équivalents plus compliquée n'aurait-il pas aussi un équivalent en volume plus grand, 8 par exemple? Enfin, pourquoi ce nombre de volumes ne serait-il pas en rapport avec la complication de la molécule? M. Troost et moi nous avons essayé de résoudre cette question en allant encore plus loin.

Le chlorure double d'ammonium et de mercure $\text{ClAz H}^{\text{e}}, \text{ClHg}$ est composé de 4 volumes de sublimé corrosif et de 8 volumes de sel ammoniac; d'après la règle ordinaire des contractions, ces 12 volumes doivent se réduire à 8, et, en effet, l'expérience nous a prouvé qu'il en est ainsi. Mais nous avons formé le sel $\text{ClAz H}^{\text{e}}, 2\text{ClHg}$ qui cristallise bien, et qui, à l'état sec, représente une combinaison formée de 8 volumes de sel ammoniac et de 8 volumes de sublimé. La densité de vapeur d'un pareil sel aurait dû nous amener à une contraction nulle et à 16 volumes de vapeur. L'expérience tentée n'a pas réussi. Le sel s'est décomposé pendant l'expérience et l'analyse du produit resté dans le ballon ne lui donnait plus la composition du produit primitif. Je rapporte ici ces résultats négatifs

pour exciter des travaux de recherches dans ce sens, et je ne doute pas que l'on ne trouve pas la suite des matières complexes et volatiles pouvant représenter 46 volumes à l'équivalent. Au moins peut-on dire que dans l'état actuel de la science rien ne prouve qu'une substance bien déterminée ne puisse jamais représenter plus de 4 volumes de vapeur.

Il est vrai qu'on peut montrer des sels donnant 4 volumes de vapeur comme les éthers composés : mais d'abord le chlorure d'aluminium, l'acide osmique ne représentent que 2 volumes, quand la plupart des corps binaires en représentent 4. Puis les éthers eux-mêmes sont-ils des sels ? En présentent-ils les propriétés ? Ne sont-ce pas des amides, comme l'a voulu Gerhardt ? en d'autres termes tous les corps de la chimie organique ne présentent-ils pas avec une apparence de complication, la simplicité des corps binaires de la chimie minérale et ne peut-on pas admettre que leur équivalent correspond nécessairement à 4 volumes ? Alors il est oiseux de trouver étrange que le sel ammoniac, le pentachlorure de phosphore, le chlorure double d'ammonium et de mercure et bien d'autres sans doute correspondent à 8 volumes. Mon avis est qu'en l'état actuel de la science, des hypothèses pour expliquer ces prétendues irrégularités ne sont d'aucune utilité dans la discussion des faits généraux de la chimie organique qui semblent en être tout à fait indépendants. Seulement j'ai tout lieu d'espérer que cette discussion elle-même ne sera pas inutile : elle appelle l'attention des chimistes sur les questions qui concernent la contraction et la condensation des éléments au moment où ils se combinent et elle peut provoquer des expériences qui, j'en suis persuadé, ne seront pas sans profit pour la science. Je reviens maintenant à mon sujet.

Parmi les lois dont je me suis occupé dans les premières parties de cette leçon, il en est, comme les lois de Mitscherlich et de Dulong et Petit, qui sont fondées sur la comparaison des équivalents chimiques et des nombres qui expriment les propriétés physiques des corps. La netteté et la certitude des résultats provenant du rapprochement des formules qui représentent la composition des corps avec les angles qui donnent la forme primitive de leurs cristaux, tiennent en grande partie à ce qu'on compare toujours entre elles des substances qui affectent le même état physique, la forme solide. Nous allons retrouver le même caractère de précision dans les conséquences de la loi de Gay-Lussac où interviennent les équivalents et la densité de corps tous gazeux ; ici encore l'état physique ne change pas ; ce caractère, comme nous l'avons vu, manque à la loi de Dulong et Petit dont on peut dire qu'elle n'est exacte qu'à un dixième près.

Il est vrai que les recherches modernes de M. Despretz, Regnault, Rudberg, etc., sur la loi de Mariotte et les coefficients de dilatation des gaz, ont pu jeter quelque doute dans l'esprit des chimistes sur la parfaite exactitude des résultats numériques de la loi de Gay-Lussac. En effet, en comparant à des températures variables et en général assez peu élevées les densités et les équivalents des corps gazeux, on voit que, leurs coefficients de dilatation étant une fonction de la température, la compressibilité variant elle-même avec la pression et même avec la température, la loi de Gay-Lussac ne peut donner à ces températures des résultats irréprochables ; mais il est permis d'admettre que cette loi a conservé toute sa rigueur : seulement on n'a pas déterminé toutes les constantes sur de véritables gaz : c'est ce qui arrive pour l'acide sulfureux, l'acide carbonique, etc. Ainsi, mêlez à la température

ordinaire 1 volume d'oxyde de carbone et 1 volume d'oxygène, vous aurez après la combinaison un peu moins de 2 volumes d'acide carbonique mesuré à la même température et à la même pression que les gaz dont il provient; vous en conclurez que l'acide carbonique n'est pas un gaz parfait à la température ordinaire. Mais de même que vous ne pouvez démontrer directement la loi de Gay-Lussac sur l'hydrogène et l'oxygène que dans des endiomètres chauffés au delà de 100° à la pression ordinaire, de même, si vous opérez avec de l'oxyde de carbone et de l'oxygène chauffés à 200° par exemple, le volume de l'acide carbonique obtenu et mesuré à cette température sera exactement la somme des volumes des deux gaz qui ont servi à le produire.

On concevra qu'il en doit être ainsi. Car la masse qu'on peut toujours prendre pour unité peut être représentée pour un gaz par la formule $PV=1$, P étant la pression, V le volume; si la loi de Mariotte est exacte, cette équation se vérifiera en faisant varier P comme on le voudra. Mais pour l'acide carbonique, en faisant croître P on a toujours $PV < 1$ et pour l'hydrogène $PV > 1$, de sorte que les masses ne sont plus comparables aux volumes dans le cas général et la loi de Gay-Lussac paraît infirmée. Mais l'expérience apprend que plus la température à laquelle on détermine le produit PV est élevée, plus ce produit se rapproche de l'unité; et quand il le dépasse, comme pour l'hydrogène, l'excès est tout à fait négligeable. Donc, pour arriver à trouver absolument exacts en théorie et en pratique les nombres déduits de la loi de Gay-Lussac, il suffira de supposer qu'on opère à une température assez élevée pour que la loi de Mariotte soit suffisamment exacte elle-même.

Il en est de même de la température, puisqu'on sait aujourd'hui que le coefficient de dilatation des gaz est

nettement fonction de la température pour certains d'entre eux : il suffit d'opérer à une température assez élevée pour que vous puissiez considérer comme identiques les coefficients de dilatation de tous les gaz ou de toutes les vapeurs, et les résultats de la loi de Gay-Lussac auront une exactitude parfaite.

Mais il existe pour la loi de Gay-Lussac un genre tout particulier de perturbations dépendant de la température et de la pression et sur lesquelles je désire appeler votre attention.

Les premières expériences faites sur la densité de vapeur de soufre par M. Dumas et par M. Mitscherlich ont fait adopter pendant longtemps le chiffre 6.6 pour cette densité, d'où il résultait que $S=16$ représentait $\frac{1}{2}$ de volume de vapeur. La densité de vapeur de l'acide acétique donnait 3 volumes seulement, ce qui déjà paraissait une anomalie au moment où la détermination en était faite. Un beau travail de M. Calhours, qui prouve que la densité de vapeur de l'acide acétique diminue avec la température jusqu'à ce qu'elle ait atteint la valeur qui correspond à la formule $C^2H^4O^2=4$ volumes, donna l'espoir que toutes les anomalies apparentes et même le défaut de simplicité dans les nombres qui pouvaient encore ôter à la loi de Gay-Lussac une partie de sa généralité et de sa grandeur, devaient disparaître au fur et à mesure que les moyens d'expérimentation se perfectionneraient entre les mains des chimistes. C'est en effet ce qui est arrivé d'abord pour le soufre dès qu'on a pu en obtenir la densité à haute température et ensuite pour un certain nombre d'autres corps qui présentaient, au moins sous le rapport de la simplicité de leurs contractions, quelques discordances regrettables. Je vais d'ailleurs en parler avec détails quelques pages plus loin.

Je désire auparavant signaler un caractère particu-

lier de la constitution de certaines vapeurs, laquelle me semble exiger quelques recherches expérimentales d'une sérieuse importance.

Le soufre à la température de 500° a une densité égale à 6.6, à 860° il possède une densité de 2.2. Entre ces deux températures quel est l'état de la vapeur? Évidemment elle ne peut encore être assimilée aux gaz: elle en diffère essentiellement par son coefficient de dilatation dont l'uniformité dans tous les gaz paraît être un caractère distinctif.

Si on examine avec attention ce qui se passe au moment de la liquéfaction de certains corps solides, on voit que par le phénomène de la viscosité il y a un passage graduel de l'état solide à l'état liquide. Ainsi, pour la cire et le verre, et en général les substances vitrifiables, ces transitions sont manifestées par le changement des propriétés physiques les plus apparentes. Il serait difficile de trouver en effet un point de fusion du verre, et de la plupart des substances qui prennent l'état vitreux. Peut-on admettre que le passage lent et continu des liquides à l'état de gaz parfait par un état particulier et intermédiaire des vapeurs au voisinage de leurs points d'ébullition est comparable aux phénomènes de la viscosité ou de l'état vitreux?

Si on prend les densités D_t et $D_{t'}$ à 0° d'une vapeur à deux températures t et t' , le coefficient de dilatation α' de cette vapeur sera entre t et t' α' étant le coefficient 0,00366 des gaz.

$$\frac{\frac{D_t}{1 + \alpha t} - \frac{D_{t'}}{1 + \alpha t'}}{\frac{D_{t'}}{1 + \alpha t'}(t' - t)} = \alpha'$$

Pour la vapeur de soufre on aura D_t et $D_{t'}$ en employant les nombres 6.6 que M. Dumas a donnés pour

sa densité de vapeur à 500° et 2,2 pour sa densité à 860°, telle que M. Troost et moi nous l'avons fixée, de sorte que entre 500° et 860°, on aura

$$\alpha' = 0,0094.$$

Et si l'on suppose que déjà à 750°, ce qui est bien probable, l'anomalie de la vapeur de soufre a complètement cessé, on a

$$\alpha' = 0,0115.$$

Ce qui fait voir qu'entre 500° et 860° la vapeur de soufre se dilate trois fois plus environ que les gaz; peut-on croire *a priori* qu'une substance, dont les propriétés physiques semblent intermédiaires entre celles des liquides et des gaz, se dilatera plus que les gaz, dont la dilatation est maximum? Dans ce cas il faudrait admettre que la vapeur de soufre se trouve à la pression ordinaire douée de ces propriétés curieuses que M. Cagniard de Latour a assignées à la vapeur d'eau surchauffée (et formée aux dépens de l'eau liquide sous une forte pression et dans un espace triple environ de l'espace occupé par le liquide lui-même). — Rien ne nous permet plus alors de préjuger la dilatabilité de pareilles matières, d'autant plus que Thilorier et M. Drion, dans des expériences récentes et d'une extrême précision, nous ont montré des liquides volatils, fortement comprimés, et qui, à des températures beaucoup plus élevées que leur point d'ébullition, possédaient un coefficient de dilatation très-supérieur à celui des gaz.

Cette explication peut être admise: mais il en est une autre également possible, c'est qu'il y ait entre 500° et 860° une température à laquelle la vapeur de soufre, absorbant une certaine quantité de chaleur la-

tente, change brusquement d'état, et devienne un véritable gaz, quittant une sorte d'état physique particulier et intermédiaire entre l'état liquide et l'état gazeux. Une série d'expériences peut seule résoudre la difficulté.

Il faudra savoir si la densité du soufre à 500° et sous une faible pression est la même que sous la pression ordinaire. Elle pourra être 6.6 ou 2.2 ou intermédiaire entre les deux valeurs, et alors l'assimilation des propriétés de cette vapeur à celles que M. Cagniard de Latour a observées dans les vapeurs comprimées et surchauffées deviendra vraisemblablement exacte.

Il faudra s'assurer en second lieu si entre 500° et 860°, il existe un point où le volume de la vapeur croissant brusquement, nous force d'admettre une sorte de nouveau *point d'ébullition* correspondant à cette expansion subite. Dans le cas où l'expérience donnerait ce résultat, il faudrait bien considérer comme exceptionnel et comparable à la viscosité l'état physique propre à la vapeur de soufre et à la vapeur d'acide acétique.

On ne peut, il me semble, flotter qu'entre ces deux hypothèses, et je crois qu'en employant l'acide acétique ou l'acide formique qui, d'après les expériences de M. Bineau, présente les mêmes anomalies, les essais de ce genre ne présenteront pas une bien grande difficulté à cause de la faible température à laquelle se développent les phénomènes dont on recherche la loi.

Le sélénium participe à ces propriétés singulières du soufre. Sa vapeur, en effet, a pour densité :

à 860°.....	7,67
à 1040°.....	6,37
à 1420°.....	5, 7

La densité calculée est de 5.6 pour $\text{Se} = 1$ vol. Cette dernière détermination que M. Troost et moi n'avons pas encore publiée a été faite par un procédé nouveau d'une très-grande simplicité, et qui sera décrit bientôt dans les Annales de chimie et de physique. D'autres déterminations faites à une température plus élevée, mais cependant sans la garantie d'exactitude que nous attribuons à celle que je viens de citer, nous autorise à admettre définitivement pour le symbole en volume du sélénium :

$$\text{Se} = 1 \text{ volume}$$

correspondant à la densité 5.6.

Le tellure que nous avons observé aux températures de 1390° et de 1439° , pèse de 9.08 à 9.00, ce qui correspond à

$$\text{Te} = 1 \text{ volume.}$$

Le calcul exigerait 8.93 en admettant l'équivalent, $\text{Te} = 64.5$. Il serait curieux d'examiner si l'oxygène, qui appartient à cette famille, présenterait les mêmes anomalies ou au moins les indices d'une variation notable dans le coefficient de dilatation observé à des températures extrêmement basses..

Rien donc n'est plus homogène que cette famille des amphigènes de Berzélius au point de vue de la loi de Gay-Lussac. Il n'en est pas de même lorsqu'on compare les analogies de la famille de l'azote composée avec le phosphore, l'arsenic et l'antimoine. L'analogie des trois derniers corps est manifeste; quant à l'azote et au phosphore, les découvertes si intéressantes de MM. Cahours et Hofmann sur les bases phosphorées de la chimie organique les rapproche intimement. Cependant au point de vue des densités de vapeurs on trouve entre ces corps des différences notables.

L'azote avec sa densité 0.972 représente 2 volumes de vapeur : le phosphore et l'arsenic, même à des températures de 860°, ne représentent qu'un seul volume. Cette discordance qui, à mon avis, présente une grande importance, peut s'expliquer au moyen d'une hypothèse que je demande la permission de développer.

J'appellerai en premier lieu votre attention sur les cas de *décomposition simple* qu'on observe lorsque l'on soumet à l'action de la chaleur l'ammoniaque, l'acide nitrique, en général tous les composés de l'azote; quelquefois même, ces décompositions sont accompagnées d'un brusque dégagement de chaleur, comme cela arrive pour le chlorure, l'iodure et le sulfure d'azote.

Les décompositions avec dégagement de chaleur sont évidemment un *cas exceptionnel*, embarrassant même dans quelques-unes de nos théories les plus plausibles sur les combinaisons chimiques. Je remarquerai d'abord qu'elles caractérisent d'une manière *générale* les combinaisons de l'azote (lesquelles ne s'opèrent d'ailleurs jamais directement ou par le contact immédiat et simple de leurs éléments). L'exactitude de cette observation est évidente pour la plupart des matières azotées explosives qui se résolvent en corps simples au moment de leur destruction. Mais pour les composés non explosifs de l'azote, on peut la déduire de ce fait capital constaté par MM. Favre et Silbermann: le protoxyde d'azote, dans les phénomènes de combustion qu'il produit, développe plus de chaleur que l'oxygène qu'il contient n'en pourrait fournir s'il agissait seul. Il est clair que le protoxyde d'azote et, par suite, les autres composés de la même classe, dégagent de la chaleur au moment de leur destruction.

Si l'on faisait deux expériences de combustion avec mêmes quantités de potassium et de soufre en em-

ployant successivement du soufre cristallisé octaédrique et du soufre mou, celui-ci dégagerait pendant l'expérience une quantité de chaleur plus grande que le soufre octaédrique, et la différence serait précisément égale à la quantité de chaleur observée par M. Regnault lorsqu'il a porté le soufre mou à 92 degrés et qu'il a vu la température s'élever spontanément à partir de ce point jusqu'à 110 degrés. La quantité de chaleur *latente* (c'est le terme consacré, mais il devrait être changé) ou dissimulée dans le soufre y maintient donc un équilibre instable. On peut admettre que, sous ce rapport, le soufre, le protoxyde d'azote et les combinaisons fulminantes de l'azote sont constitués de la même manière, et c'est au moment où cet équilibre instable se rompt sous l'influence de la chaleur elle-même que l'effet calorifique produit se manifeste dans les expériences de M. Regnault, de MM. Favre et Silbermann, et dans la destruction des composés fulminants de l'azote.

D'un autre côté, mon frère a fait voir combien était grande l'influence de la trempe sur les propriétés du soufre mou qui était bien connu et qui ne diffère du soufre ordinaire que par des propriétés *physiques* ; il a découvert, en outre, le soufre insoluble distingué de tous les autres par une de ses propriétés *chimiques* : l'insolubilité dans le sulfure de carbone. Cette modification a été obtenue sans faire intervenir d'autre cause que le changement brusque de température avec lequel on produit le phénomène de la trempe dans l'acier et les larmes bataviques explosives. Il est donc bien certain que le phénomène de la trempe ou refroidissement brusque permet d'obtenir des corps dont les propriétés physiques (le soufre mou), ou les propriétés chimiques d'un certain ordre (le soufre insoluble), sont complètement modifiées. Ces propriétés sont même en relation

avec la quantité de la chaleur dissimulée que ces corps conservent sous l'influence de la trempe : elle les maintient ainsi dans un état d'équilibre instable caractérisé physiquement par la diminution de la densité, et manifesté par le retour plus ou moins facile à l'état ordinaire et définitif.

J'espère que je me ferai bien comprendre en admettant que les composés de l'azote, ceux qui se décomposent avec explosion et dégagement de chaleur, sont comparables aux corps trempés, conservant plus de chaleur qu'il ne convient à l'état d'équilibre stable de leurs molécules. C'est au moment de la rupture de cet équilibre que la chaleur dégagée devient sensible, quand elle est plus que suffisante pour produire la décomposition simple ou séparation des éléments. Par ce raisonnement, on peut faire rentrer dans la règle générale le phénomène de la combinaison inverse ou décomposition avec dégagement de chaleur.

Quant à la formation des corps trempés ou la fixation de cette chaleur qui rend instable l'état d'équilibre des molécules combinées, elle peut se manifester dans les conditions même de l'état naissant, indispensable pour que l'azote puisse s'unir à la plupart des autres corps. Car d'après les expériences de mon frère, de MM. Fordos et Gélis, de M. Berthelot et de M. Cloëz, le soufre insoluble et le soufre mou, qui s'obtiennent par la trempe, s'obtiennent aussi dans les phénomènes ordinaires de la décomposition pendant l'échange des molécules et au milieu des circonstances qui constituent l'état naissant dans les réactions chimiques.

En continuant ces comparaisons, on fera disparaître une anomalie vraiment regrettable dans nos analogies chimiques les plus accréditées. On peut supposer que c'est l'azote qui apporte avec lui la propriété que présentent ses combinaisons de devenir des corps trempés,

que c'est l'azote à l'état naissant qui fixe de la chaleur empruntée aux corps au milieu desquels et avec lesquels il se combine; de sorte que l'azote isolé gazeux et l'azote combiné seraient réellement deux corps distincts différant entre eux comme le soufre octaédrique diffère du soufre insoluble ou du soufre mou, par des propriétés chimiques peut-être, ou seulement par une propriété physique, la densité par exemple. Cette hypothèse ferait concevoir comment l'azote possède une densité 0,972 qui correspond à 2 volumes pour un équivalent, tandis que le phosphore et l'arsenic ne représentent qu'un volume de vapeur pour un équivalent d'après les déterminations de M. Dumas, de M. Mitscherlich et celles que nous venons tout récemment d'effectuer, M. Troost et moi, à de très-hautes températures. Or, toutes les expériences faites jusqu'à ce jour, et en particulier les derniers travaux de MM. Cahours et Hofmann, établissent d'une manière incontestable l'analogie la plus intime entre l'azote, le phosphore et l'arsenic, mais seulement entre ces corps engagés dans une combinaison.

On pourrait objecter, il est vrai, que si un certain nombre de corps peu volatils, comme l'arsenic, le sélénium et le tellure, représentent tous 1 volume de vapeur seulement par équivalent, cela ne dépend que de la température élevée de leur point d'ébullition. Mais le mercure, d'après M. Dumas, le cadmium, et surtout le zinc bouillant à 1040 degrés, dont nous venons, M. Troost et moi, de prendre la densité de vapeur à 1100 degrés, représentent 2 volumes de vapeur par équivalent. Cette objection tomberait donc devant ces exemples que nous espérons multiplier autant qu'il sera en notre pouvoir.

En résumé, l'hypothèse d'après laquelle l'azote entrerait en combinaison à l'état de corps *trempe*, à la

manière de soufre, expliquerait l'instabilité de tous ses composés, écarterait le plus grand nombre des cas de combinaison inverse, c'est-à-dire de décompositions avec dégagement de chaleur qui embarrassent les diverses théories de l'affinité; enfin elle rendrait compte de cette anomalie qui fait aujourd'hui une tâche dans nos systèmes d'analogies chimiques, en éloignant l'azote du phosphore et de l'arsenic avec lesquels il forme une famille si naturelle.

Je suis d'ailleurs persuadé que les phénomènes si curieux observés dans le soufre trempé, et dont mon frère a décrit très-scrupuleusement toutes les particularités, sont susceptibles d'une grande généralisation.

Ces questions méritent à tous égards de fixer l'attention des chimistes, surtout parce que les analogies les plus accréditées s'observent en général à propos de corps que rapproche entre eux la loi de Gay-Lussac. Mais cette concordance est plus frappante encore dans une circonstance qui a déterminé la publication d'un des plus beaux travaux de chimie générale de ces dernières années. — M. de Marignac a fait voir que l'étain et le silicium avaient par la forme des fluostannates et des fluosilicates des analogies de la plus grande évidence; en d'autres termes il a trouvé des analogies cristallographiques au silicium qui en manquait entièrement jusqu'ici. — Il conclut de ses expériences que la silice comme l'acide stannique doit avoir pour formule Si O^2 , et par suite que le chlorure de silicium doit être écrit Si Cl^2 ; c'est précisément à cette conclusion que M. Dumas avait été amené lui-même en déterminant la densité de vapeur du chlorure de silicium qui ne se représente simplement que par la formule $\text{Si Cl}^2 = 2 \text{ vol.}$

Dernièrement M. Troost et moi nous avons été amenés

aussi à proposer, au point de vue de la loi des volumes, un changement dans le symbole du chlorure de zirconium qui selon nous doit être représenté par $\text{Zr Cl}^2 = 2$ vol. au lieu de $\text{Zr}^2 \text{Cl}^2$ qui ne correspond à aucune formule simple en volume. Les recherches de M. de Marignac viennent de prouver que les fluozirconates sont isomorphes avec les fluosilicates et que les analogies déterminées par la loi de Gay-Lussac sont en parfaite harmonie avec celles que les lois de l'isomorphie nous permettent d'établir avec tant de sécurité aujourd'hui.

Comme conclusion à cette leçon déjà trop longue, je ferai remarquer combien il est important d'étudier les réactions chimiques à toutes températures et à toutes pressions pour connaître les lois qui les régissent à la température et à la pression ordinaires. — En particulier pour ce qui concerne la température, je ne saurais trop insister auprès des jeunes chimistes, qui demandent à leur imagination un sujet d'études, de se préoccuper des réactions à hautes températures qu'il est si facile de produire avec les moyens dont la chimie et la physique disposent aujourd'hui. Les résultats qu'ils peuvent obtenir seront quelquefois tellement imprévus qu'il m'est impossible de ne pas leur citer un adage parfaitement vrai, et qu'à ce propos j'ai entendu prononcer par mon illustre ami, le digne successeur de Berzélius en Allemagne : « L'absurde lui-même n'est pas toujours impossible, » m'a dit une fois M. Wöhler. En effet, dans les sciences physiques, l'histoire nous apprend que l'absurde est bien souvent relatif, et que certaines théories universellement repoussées à certaines époques sont quelquefois devenues de grandes vérités pour la postérité.

DE L'INFLUENCE
EXERCÉE
PAR L'ATMOSPHERE
SUR LA VÉGÉTATION

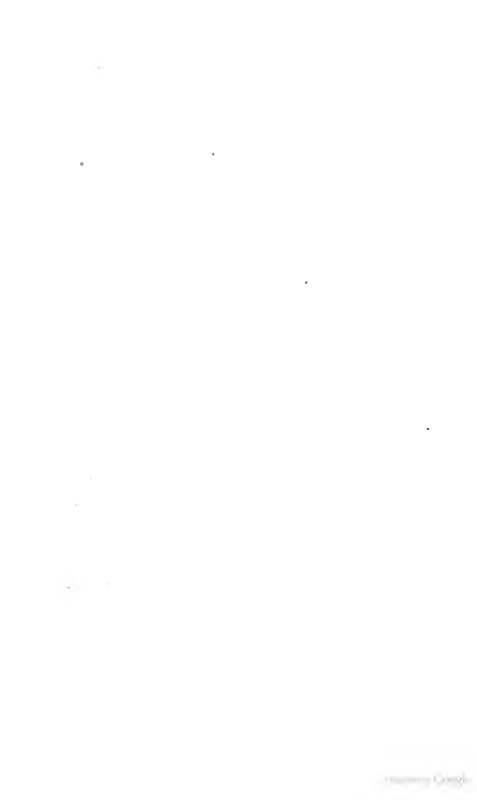
PAR

M. J. A. BARRAL

MEMBRE DU CONSEIL D'ADMINISTRATION DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

LEÇON PROFESSÉE A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

LE 4 MAI 1860



MESSIEURS ,

Le sujet que je vais oser aborder devant vous a préoccupé depuis trois quarts de siècle les plus grands esprits, les savants les plus illustres. Grâce aux travaux les plus ingénieux et en même temps les plus persévérants, un solide édifice a été construit sur des assises lentement apportées d'abord et laborieusement discutées; plus tard se sont dessinées les vastes proportions du monument, les colonnes se sont dressées, les entablements ont été posés. Il ne reste qu'à mesurer et à achever quelques parties avec le soin qui a été mis par nos maîtres à ne placer une pierre qu'après les débats les plus approfondis sur la précision de sa forme et la probabilité de l'éternité de sa durée.

Je ne suis qu'un humble ouvrier entre tant d'habiles et puissants architectes qui ont concouru à fonder le temple de la science ; je n'ai fait que bien

peu pour ajouter aux vérités qui s'y abritent, mais telle est la libéralité de nos institutions scientifiques modernes, que le peu est compté à chacun et lui vaut des encouragements qui font oublier les difficultés de la lutte. Avec la persévérance continue dans le travail, on finit toujours par trouver appui auprès des maîtres. Permettez-moi donc de consigner ici un témoignage de vive reconnaissance pour MM. Arago, Boussingault et de Gasparin, dont les encouragements et la bienveillance m'ont soutenu de telle sorte, que je puis affirmer devant les plus jeunes d'entre vous qu'un homme, même sans fortune et sans place, est sûr de voir reconnaître un jour son mérite, s'il en a. Il peut ambitionner cette haute récompense de parler à son tour devant une assemblée composée de savants éminents, après des hommes dont les découvertes ont imprimé leur trace dans l'histoire du siècle le plus fécond en découvertes immenses. Quant à moi, je n'affronte un tel auditoire qu'avec une vive émotion et une reconnaissance bien sentie tant pour la Société chimique, dont les suffrages me valent l'honneur de vous entretenir aujourd'hui des travaux qui m'ont occupé durant plus de dix ans, que pour son illustre président, qui devait prendre la parole dans cette même séance pour rendre ma tâche plus facile, en ajoutant des renseignements historiques à ceux que j'ai réunis sur l'origine et les progrès de la statique chimique des êtres organisés. Malheureusement, au lieu de la voix éloquente de M. Dumas, vous n'entendrez que la lecture de l'extrait d'une lettre que notre Maître m'envoie à l'instant, pour m'annoncer qu'une indisposition subite le retient éloigné de cette enceinte.

« Je compte sur vous, m'écrit M. Dumas, pour me servir d'interprète auprès de votre auditoire si sympathique et si éclairé. Je suis vivement chagriné de ne

pouvoir vous entendre et de ne pouvoir payer une dette dont je voulais m'acquitter envers deux grands génies. Je voulais communiquer à votre auditoire quelques pièces relatives à la découverte des grands principes de la statique chimique et montrer à quel haut degré de divination étaient parvenus sur ces grands objets Leblanc et Lavoisier. C'est une véritable peine pour moi que d'être forcé de renoncer à ce qui m'était un bonheur. »

Hélas ! Messieurs, je serais tout à fait insuffisant pour improviser en termes dignes de tels hommes l'hommage qui eût été rendu à Leblanc et à Lavoisier par la voix si pleine d'autorité du grand savant qui regrette de ne pas se trouver au milieu de nous en ce moment. Aussi je ne l'essayerai pas, et je devrai me borner à dire que l'absence de M. Dumas me cause une double peine, car je me trouve tout à coup privé de l'honneur de rappeler devant lui quelques-unes des grandes idées dont il a enrichi la science de la connaissance de la vie des végétaux ; en outre, j'aurai besoin de beaucoup d'indulgence, car j'avais compté sur la parole éloquente et le profond savoir de notre illustre président, pour une partie de l'histoire du sujet qui doit m'occuper.

Les plantes comme les animaux vivent au fond de ce que l'on a justement appelé l'océan aérien. L'atmosphère, cette enveloppe vaporeuse, immense, qui entoure la Terre de toutes parts, agit sur la végétation et par sa constitution physique et par sa nature chimique. Elle fournit aux plantes, soit directement, soit indirectement, par les éléments dont elle est composée, une grande partie de leur nourriture ; elle pèse de son poids sur les organes des végétaux ; elle leur prodigue comme des bains fortifiants en se renouvelant

sans cesse autour de leurs tiges et de leurs branches ; elle les infléchit par ses mouvements tantôt si lents et si doux, tantôt si tumultueux et si terribles ; elle les couvre comme d'un manteau pour leur conserver la chaleur vivifiante que leur envoie le Soleil ; elle tamise la lumière qui préside à l'accomplissement des principales phases de leur vie. Les propriétés physiques de l'atmosphère ne sont donc pas moins importantes que les propriétés chimiques pour la physiologie végétale et pour l'agriculture. Cependant, l'atmosphère n'est encore que peu connue au point de vue physique, et on peut dire qu'elle a été beaucoup moins sondée dans tous les sens que la mer, à laquelle je viens de l'assimiler.

Dans sa célèbre leçon sur la statique chimique des êtres organisés, M. Dumas a donné cette expression pittoresque du poids total de l'atmosphère : « L'air qui nous entoure pèse autant que 581,000 cubes de cuivre d'un kilomètre de côté. » Ce chiffre fait comprendre la grandeur de la masse atmosphérique et fait concevoir combien elle peut contenir de matières utiles à tous les êtres qui vivent sous son abri. En vertu de l'élasticité de l'air et du principe de la transmission de pression en tous sens dans les fluides, cette énorme masse gazeuse n'écrase pas les objets même les plus délicats, qui n'en ressentent le poids que lorsque les vents l'agitent. D'ailleurs, au niveau moyen des mers, la pression de l'atmosphère n'équivaut, par centimètre carré de surface, qu'à un poids d'un peu plus d'un kilogramme. A mesure qu'on s'élève sur les cimes des montagnes ou dans un aérostat, cette pression diminue. C'est que l'atmosphère est d'autant plus dense qu'elle est plus profonde. Lorsqu'on monte au sein des airs, on trouve que la densité décroît, et qu'il en est de même de la température. A mesure que l'on s'éloigne

de la surface, le décroissement de la température s'accélère. En s'appuyant sur ce fait et en calculant les résultats de quelques mesures directes, M. Biot a pu déterminer les limites probables de la hauteur de l'atmosphère. Les durées des phénomènes du crépuscule et de l'aurore et la détermination de l'indice de réfraction de l'air donnent aussi des relations mathématiques d'où l'on tire les valeurs de ces limites. On trouve que l'atmosphère aurait une hauteur totale de 12 à 15 lieues de 4 kilomètres. Ce chiffre semble considérable, quand on remarque que l'homme n'a guère pu s'élever jusqu'à présent dans les airs au delà de 7 kilomètres ; mais il paraît faible quand on le compare à la grandeur du rayon de notre globe, dont il n'est pas la 132^e partie. Si l'on imagine qu'on représente la Terre par une sphère ayant 10 mètres de diamètre, l'atmosphère ne la recouvrirait que d'une couche de 38 millimètres d'épaisseur. Mais quelle est la constitution physique de la couche aérienne extrême ? On en est réduit à énoncer sur ce sujet le résultat mécanique auquel est arrivé Poisson, que, « pour l'équilibre, l'air, à la limite de l'atmosphère, doit conserver une certaine densité jointe à une privation totale de ressort, et que la réunion de ces deux causes maintient la pression que l'air exerce et qui retient les couches inférieures, en même temps qu'elle empêche sa propre expansion. » M. Biot a fait voir d'ailleurs que, d'après les conditions physiques auxquelles la densité finale doit satisfaire, sa valeur doit être extrêmement petite et qu'elle ne peut pas excéder un dix-millième de la densité moyenne de l'air au niveau des mers. Quoi qu'il en soit de ce qui se passe aux confins de l'atmosphère, confins qu'il ne sera sans doute jamais donné à l'homme d'explorer, voici les hauteurs les plus grandes auxquelles des observateurs sont parvenus, les pressions qu'ils ont sup-

portées, les températures extrêmes auxquelles ils ont été exposés :

		Hauteurs baro- métriques réduites à zéro.	Tempé- ratures minima consta- tées.
De Humboldt et Bonpland sont montés le 24 juin 1802 à.....	5,878 ^m	376.7	— 1°.6
Lhoest et Robertson sont montés le 18 juillet 1803 à.....	6,831	336.0	— 6.9
Gay-Lussac est monté le 16 sep- tembre 1804 à.....	7,016	328.8	— 9.5
Boussingault et Hall sont montés le 16 décembre 1831 à.....	6,004	371.1	+ 7.8
Barral et Bixio sont montés le 27 juillet 1850 à.....	7,049	315.0	—39.7
Welsh et Nicklin sont montés le 26 août 1852 à.....	6,096	371.1	—10.3
Welsh et Nicklin sont montés le 10 novembre 1852 à.....	6,989	310.9	—23.6

Humboldt et Bonpland se sont élevés, le long de la pente sud-est du Chimborazo dans les Cordillères des Andes, à 2,000 mètres environ au-dessus de la limite des neiges éternelles sur les différents nevados de la province de Quito. Environ trente ans plus tard M. Boussingault et son ami, le colonel anglais Hall, entreprenaient également, dans l'intérêt de la science, cette même ascension périlleuse, et parvenaient à une hauteur supérieure de 126 mètres à celle atteinte par les plus illustres voyageurs du commencement de ce siècle. Remarquons que la température observée par Humboldt et Bonpland était de —1°.6, et celle constatée par MM. Boussingault et Hall de +7°.8. Il résultait déjà de ce fait que, dans les hautes régions de l'atmosphère, aux mêmes hauteurs et aux mêmes lieux, la température de l'air éprouve sur le flanc des montagnes des variations comparables à celles que l'on observe au niveau des mers. Cependant, lorsqu'en 1850, mon ami, M. Bixio, et moi fûmes assez heu-

reux pour nous faire transporter par un aérostat un peu au delà de la couche où le ballon de Gay-Lussac était arrivé en 1804, on s'étonna que, dans un air violemment troublé et au sein d'un vaste nuage de glaçons, nous eussions trouvé, à l'aide d'instruments nombreux et délicats gradués par M. Regnault, — $39^{\circ}.7$, c'est-à-dire la température de la solidification du mercure, là même où Gay-Lussac avait seulement observé, dans un air calme et par un ciel pur, — $9^{\circ}.5$. La surprise ne reposait que sur une mauvaise interprétation des faits antérieurement constatés. On doit admettre aujourd'hui que dans les dernières régions de l'atmosphère où les hommes soient parvenus, il y a dans la température de l'air des variations considérables aussi bien qu'à la surface de la Terre. Chose non moins remarquable, en plein été, des nuages d'une épaisseur de plus de quatre mille mètres, composés d'un nombre infini de petites aiguilles de glace, peuvent courir au-dessus de nos têtes avec une vitesse d'au moins cinquante kilomètres à l'heure. Dans les régions où règne un éternel silence, et où a cessé toute vie, se condensent avec les dernières molécules aqueuses qui se sont élevées du sein de la Terre et des nues les matières innombrables que l'on a appelées les immondices de l'atmosphère; ces matières retombent avec les pluies, la grêle, la neige à la surface de notre planète; là elles se disséminent, et, comme je vous en donnerai la preuve tout à l'heure, elles vont porter jusque sur les roches les plus arides les éléments nécessaires à la vie des plantes, qui peuvent ainsi se multiplier sous presque toutes les latitudes, quel que soit le sol où tombe une semence. Les couches aériennes inférieures qui baignent la surface de l'écorce solide de notre globe et la surface deux fois plus étendue des mers, après s'être chargées de matériaux divers, se dilatent par

l'échauffement, et montent jusqu'à ce que le refroidissement qu'elles éprouvent à de grandes hauteurs les fassent retomber. Un va-et-vient perpétuel se produit dans cette tranche atmosphérique de sept kilomètres d'épaisseur que nous avons pu sonder. La pluie, la neige se forment, et emportées par les vents loin des lieux qui ont vu naître l'embryon du premier nuage, elles vont féconder des plaines lointaines en les arrosant d'une eau saturée d'air nouveau.

Mais nous venons de voir que l'homme n'a guère pu s'élever jusqu'à présent au delà d'une hauteur de sept kilomètres au-dessus du niveau moyen de l'Océan. Est-ce une limite qu'on ne pourra pas dépasser sensiblement ? Les excursions le long des montagnes sont extrêmement dangereuses et pénibles dès qu'il s'agit de monter dans la région des neiges éternelles. La raréfaction croissante de l'air, jointe aux efforts musculaires que l'on est obligé de faire pour avancer péniblement sur les glaces, cause de vives douleurs et des accidents graves. Le voyageur assis dans la frêle nacelle des ballons n'a à se défendre que du froid ; il se croit immobile au sein des airs qui l'emportent avec une vitesse dont il n'a conscience que par la réflexion, et dans lesquels il fait, suivant la verticale, de grandes et rapides oscillations que le baromètre seul lui révèle. Déjà Gay-Lussac l'avait constaté : on n'éprouve alors qu'une forte gêne dans la respiration et une assez vive accélération du pouls. Il paraît donc facile de renouveler des voyages aéronautiques vers les plus lointains espaces atmosphériques.

Après les deux voyages que M. Bixio et moi nous avons exécutés à nos frais, mais avec l'appui de savants désireux de voir cette partie de la science faire quelques progrès, de MM. Arago, Regnault et Walferdin, l'association britannique pour l'avance-

ment des sciences ordonna la préparation d'expéditions aérostatiques où l'on devait tenter de s'élever bien au delà des régions jusqu'alors explorées. Vain espoir, MM. Welsh et Nicklin, chargés de faire les nouveaux voyages, ne purent atteindre sept kilomètres, mais ils observèrent une température de $-23^{\circ}.6$, ce qui est une sorte de milieu entre les nombres obtenus par Gay-Lussac et par nous. La variation de la température des couches aériennes supérieures a été ainsi confirmée, mais on doit remarquer de plus en plus que l'on n'a pu franchir cette hauteur limite à laquelle tout le monde jusqu'alors s'était arrêté. Pourra-t-on s'élever beaucoup plus haut? Rien ne le démontre.

Tout est hypothétique dans les vues exposées même par les esprits les plus éminents et les géomètres du plus grand savoir, sur la constitution de l'atmosphère au delà des couches explorées jusqu'à ce jour. Je me rappelle que très-peu de temps après nos voyages aéronautiques de 1850, je faisais part à M. Liouville du fait singulier qui m'avait frappé, de voir s'arrêter vers sept kilomètres toutes les tentatives des hommes pour s'élever dans les airs, et l'illustre géomètre n'hésita pas à me répondre que rien ne prouvait qu'on pût même en ballon gravir beaucoup plus haut. Pourquoi une constitution très-différente de celle que l'on a observée jusqu'à sept kilomètres n'existerait-elle pas plus loin? Et d'ailleurs, il faut bien le remarquer, cette hauteur de sept kilomètres atteinte par les ballons a été calculée d'après les mesures barométriques et thermométriques, en se servant de la formule donnée par Laplace dans le livre X de la *Mécanique céleste*; cette formule a été établie en supposant que la température diminue en allant d'une station inférieure à une station supérieure, suivant une progression arithmétique. Il restait encore, cette hypothèse faite, à déterminer la valeur

numérique d'un coefficient, ce qui a été exécuté par Ramond, au moyen de la comparaison d'un grand nombre de mesures des montagnes de la chaîne des Pyrénées prises par le baromètre, avec leurs mesures trigonométriques qui seules sont indépendantes de toute supposition sur la constitution de l'atmosphère. Or les mesures employées par Ramond n'étant pas supérieures à 2,500 mètres, il peut rester quelque doute sur la légitimité de l'extension de la valeur attribuée à la constante de la formule de Laplace, à des hauteurs près de trois fois plus considérables que celles pour lesquelles ont été exécutées les comparaisons de Ramond. A ce point de vue, il serait donc désirable que de nouvelles expériences fussent entreprises, et qu'on pût, par exemple, suivre un aérostat avec des lunettes, en se plaçant aux extrémités d'une base suffisamment grande, afin de comparer de nouveau les déterminations thermométriques et barométriques avec les mesures trigonométriques.

Quoique l'épaisseur de la couche aérienne explorée par quelques observateurs depuis le commencement de ce siècle ne soit, suivant toutes les probabilités, qu'une petite fraction de la hauteur totale, son poids représente plus de la moitié du poids de l'atmosphère terrestre dont nous avons, il y a quelques instants, cité la valeur d'après M. Dumas. En effet, la pression barométrique que nous avons supportée dans les airs était réduite à environ 32 centimètres, ou aux quarante-deux centièmes de la pression moyenne au niveau de l'Océan. Or, il est extrêmement probable que c'est dans cette couche inférieure que se produisent tous les phénomènes qui, dans l'atmosphère, peuvent intéresser la vie des plantes et la vie des animaux sur notre planète.

De Humboldt rapporte, dans la relation de son ascension sur le Chimborazo, qu'il est resté, en Angle-

terre, pendant près d'une heure dans une cloche à plongeur, soumis à une pression atmosphérique de 1^m.22, et comme il avait vu la colonne barométrique à 0^m.38 pendant sa dernière station non loin de la cime la plus élevée de la chaîne des Andes, il en a conclu que les variations barométriques auxquelles l'organisation humaine est susceptible de se plier peuvent monter ou descendre une échelle de 0^m.84. En descendant dans les cloches où, suivant l'invention de M. Triger, on refoulait l'eau du Rhin pour fonder les piles du pont de Kehl, j'ai pu endurer pendant plus de trois quarts d'heure une pression de trois atmosphères, sans autres souffrances qu'une oppression assez forte, et d'assez vives douleurs d'oreilles. J'ai donc été exposé à des pressions extrêmes qui différaient de 1^m.96, ou qui étaient entre elles comme 1 est à 14.

Les plantes n'ont pas à subir de grandes variations de pression; cependant la faible élasticité de l'air sur les hautes montagnes peut exercer, aussi bien que la dureté du climat, une réelle influence sur la végétation si chétive des régions élevées de 3,000 à 4,500 mètres au-dessus du niveau moyen des mers. Nous l'avons déjà vu, c'est un peu plus haut, vers 6,000 mètres, que toute vie s'éteint dans les airs. Bénédicte de Saussure a trouvé des papillons sur le Mont-Blanc; des insectes ailés voltigeaient autour de Bonpland et de Humboldt à une hauteur de 5,800 mètres sur le revers oriental du Chimborazo, et le géant des vautours, le condor, planait au-dessus de la tête des hardis voyageurs; mais la saxifrage découverte par M. Boussingault, et qui rappellera aux siècles futurs les féconds voyages de notre illustre maître, ne paraît pas croître à une plus grande hauteur que 4,800 mètres, où elle sert de vêtement à des blocs de rochers, épars çà et là, au-dessus de la limite des neiges éternelles.

Ainsi tous les phénomènes qui intéressent la végétation se passent dans la couche aérienne épaisse de 7 kilomètres, que les hommes ont explorée. C'est là que se condensent presque tous les nuages, que la grêle prend naissance, que l'électricité fait incessamment jaillir des étincelles, tantôt faibles et que des instruments d'une extrême sensibilité peuvent seuls indiquer à nos sens étonnés, tantôt immenses, éclatantes, et qui sillonnent les airs avec un bruit majestueux et terrible. Quelles réactions utiles à la végétation doivent ainsi s'accomplir incessamment. Je dis incessamment et non pas seulement lorsque grondent les orages, parce que l'absence d'électricité dans l'atmosphère, même sous nos climats, se trouve être l'exception. Ainsi sur 2,847 observations de l'électromètre, qu'Arago a consignées sur ses registres en 1829, 1830 et 1837, observations qu'il nous a été donné de dépouiller, il y en a eu 1,622 constatant de l'électricité dans l'atmosphère, et 1,225 seulement n'accusant aucune trace du phénomène; en d'autres termes, les instruments ont témoigné qu'à Paris l'atmosphère est électrisée soit positivement, soit négativement, 59 fois, et neutre 41 fois sur 100. Chose remarquable, l'électricité n'a été négative que 72 fois sur le nombre total de 2,847 observations effectuées; mais, à certains jours, le signe de l'électricité change à chaque instant, ce qui prouve une sorte de courant continu d'étincelles électriques traversant les airs. Ailleurs le phénomène est plus multiplié encore, et, par exemple, d'après M. Boussingault, un observateur placé à l'équateur, s'il était doué d'organes assez sensibles, y entendrait continuellement le bruit du tonnerre, malgré la pureté et la sérénité du ciel des régions intertropicales. Quand on réfléchit aux agitations continuelles de l'atmosphère, aux vitesses souvent énormes des vents qui transportent les molécules

aériennes d'un lieu à un autre plus vite que ne courent sur les chemins de fer les plus rapides locomotives à vapeur, on demeure convaincu de l'influence générale exercée directement ou indirectement par l'électricité sur toute la végétation. La molécule que l'électricité a fait naître ici dans l'atmosphère sera demain déposée là-bas.

De même que la température des couches aériennes, de même que leur état électrique, la couleur et la transparence variables de l'atmosphère exercent certainement une action importante sur la végétation, sur l'abondance et sur le degré de maturité des récoltes. Qui ne sait que la lumière est nécessaire à la formation de la chlorophylle et, par suite, intervient dans les réactions qui se produisent entre l'air et les parties vertes des plantes ? Qui ne sait que sans la lumière solaire, la plupart des actions de la vie ne pourraient s'accomplir sur notre planète ?

Lavoisier a signalé l'importance capitale de la lumière pour l'accomplissement des phénomènes que nous étudions, dans de magnifiques paroles que je demande la permission de citer de nouveau après d'illustres maîtres qui les ont invoquées comme moi :

« L'organisation, le sentiment, le mouvement spontané, la vie, n'existent qu'à la surface de la Terre et dans les lieux exposés à la lumière. On dirait que la fable du flambeau de Prométhée était l'expression d'une vérité philosophique qui n'avait point échappé aux anciens. Sans la lumière, la nature était sans vie ; elle était morte et inanimée : un Dieu bienfaisant, en apportant la lumière, a répandu sur la surface de la Terre l'organisation, le sentiment et la pensée. »

A ces belles paroles, M. Dumas a ajouté : « Si le sentiment et la pensée, si les plus nobles facultés de l'âme et de l'intelligence ont besoin, pour se manifes-

ter, d'une enveloppe matérielle, ce sont les plantes qui sont chargées d'en ourdir la trame avec des éléments qu'elles empruntent à l'air, et sous l'influence de la lumière que le Soleil, où en est la source inépuisable, verse constamment et par torrents à la surface du globe. »

Mais si la loi de l'action de la lumière est posée dans ces termes généraux, on n'en connaît pas suffisamment les détails pour rendre compte des faits particuliers. Il faut qu'à l'avenir on analyse les phénomènes. La pureté du ciel, l'intensité de sa couleur bleue, les phénomènes de polarisation atmosphérique, encore si peu étudiés dans leurs rapports avec la physique terrestre, soulèvent une foule de questions que je dois seulement signaler à l'attention et au zèle des jeunes savants. Le cyanomètre devrait certainement, selon les idées de Saussure, de Biot, d'Arago, devenir un instrument de météorologie qui, convenablement interrogé, donnerait peut-être la solution de plus d'un problème important.

Ainsi toutes les propriétés physiques de l'enveloppe vaporeuse de notre planète doivent être étudiées pour qu'on arrive à connaître dans son intégrité l'action que l'atmosphère exerce sur les êtres qui vivent dans ses bas-fonds.

Lorsqu'une grande vérité existe, Messieurs, l'homme peut bien ne pas l'embrasser immédiatement dans toute son étendue, mais il faut admettre comme certain qu'il l'aperçoit confusément, dès qu'il commence à réfléchir, selon la destinée de son intelligence, sur les lois de la nature. Il mêle sans doute aux résultats directs d'observations incomplètes ou inattentives les vues de son imagination qui se hâte toujours d'aller au delà des faits constatés. Les systèmes, les théories,

s'établissent ainsi avec beaucoup d'erreurs qui sont destinées à être effacées peu à peu. Dans les idées des anciens sur l'atmosphère, nous devons donc retrouver le fond de nos idées modernes, plus exactes et plus précises.

Nous savons aujourd'hui que l'atmosphère est un immense réservoir où, sous l'influence des agents physiques que nous venons de passer en revue, les animaux et les végétaux puisent et déversent incessamment des éléments que tout à l'heure nous aurons à spécifier. Eh bien, Anaximène, qui vivait 550 ans avant Jésus-Christ, a dit : « Tout vient de l'air et tout y retourne... Les animaux et les plantes en tirent leur origine... L'âme est elle-même quelque chose d'aérien... La condensation et la raréfaction, le froid et la chaleur, président à toutes les modifications de la matière ; l'air infini est la divinité elle-même. »

On conviendra que si l'un des derniers chefs de l'école ionienne est allé beaucoup trop loin en faisant jouer à l'air un rôle divin, il a dit vrai en lui attribuant de servir à la nutrition des animaux et des plantes, et en outre en apercevant confusément que la condensation causée par le froid intervient pour ramener vers les plantes les éléments aériens qui pourront servir à l'entretien de la vie.

Anaxagoras, de Clazomène, qui transporta à Athènes le siège des sciences et des lettres qui jusqu'alors avaient surtout brillé en Ionie, en Sicile, dans la grande Grèce, précisa davantage que n'avaient encore pu le faire ses prédécesseurs, et émit une doctrine complètement conforme en principe à celle que j'ai l'honneur de professer aujourd'hui devant vous. D'après Anaxagoras : « L'air possède les éléments de tous les êtres ; ces éléments, étant amenés par le véhicule de l'eau, engendrent les plantes. »

Du reste, le nombre immense de matériaux de toutes sortes contenus dans l'atmosphère, et la matérialité même de l'air, n'avaient pas plus échappé aux anciens qu'ils n'échappent aujourd'hui aux enfants, regardant avec des yeux pleins d'admiration et cherchant à saisir avec les mains ces masses de matières poussiéreuses que montre un rayon de soleil qui pénètre à travers les fentes d'un volet dans une chambre fermée. Voici par exemple ce que dit Sénèque dans le premier siècle de l'ère chrétienne : « Les vents emportent des poids énormes... L'air n'est jamais dans une obscurité complète. Lorsque le soleil pénètre dans un endroit fermé, une multitude de corpuscules montent, descendent et s'agitent en tous sens. »

Lorsque, après l'invasion des barbares et les guerres sanglantes qui pendant tant d'années s'opposèrent à tout progrès scientifique, les hommes revinrent aux études philosophiques et à l'observation de la nature, les idées sur le rôle de l'air atmosphérique dans les grands phénomènes de la vie de tous les êtres qui peuplent notre planète allèrent en se précisant davantage.

Au quinzième siècle, Basile Valentin, ou le pseudonyme qui a pris ce nom célèbre, s'exprime ainsi : « L'air est nécessaire à tous les animaux, et même aux poissons. Les poissons périssent dans les étangs couverts de glace, parce qu'il leur manque l'air indispensable à la respiration. »

Au seizième siècle, Paracelse dit à son tour avec plus de profondeur encore et en assimilant justement la respiration à une combustion : « S'il n'y avait pas d'air, tous les êtres animés mourraient asphyxiés... Si le bois brûle, c'est l'air qui en est cause... L'homme meurt comme le feu, quand il est privé d'air. »

Dans le même siècle, Léonard de Vinci exprime l'idée juste de l'absorption de l'air ou d'une partie

de ses éléments dans le phénomène de la combustion. « Le feu, dit-il, détruit sans cesse l'air qui le nourrit ; il se ferait du vide, si d'autre air n'accourait pas. »

Enfin la complexité des éléments de l'air est signalée au dix-septième siècle par Boyle, avec une netteté tout à fait surprenante, et est démontrée par des expériences qui méritaient d'être plus remarquées ; ces expériences consistaient « à remplir une fiole de verre au tiers ou au quart d'un mélange de limaille de cuivre et d'une solution aqueuse d'esprit d'urine (ammoniaque), et à bien fermer la fiole après y avoir introduit préalablement un petit baromètre. Le mélange se colorait en bleu céleste à mesure que l'élasticité de l'air emprisonné dans le vase diminuait et laissait descendre la colonne de mercure. » La liqueur que Boyle obtenait ainsi est précisément celle que M. le docteur Schweitzer a tout récemment trouvée être douée de la propriété de dissoudre la cellulose, et qui a fourni à MM. Péligot, Payen et Frémy les moyens de faire des expériences si curieuses sur les tissus cellulaires des végétaux, et sur la peau des vers à soie. Si l'on fait attention d'ailleurs que dans son Mémoire sur le nitre, Boyle avance que l'air pourrait bien jouer un rôle important dans la formation du nitre naturel, on reconnaîtra que cet illustre et profond observateur n'aurait eu qu'à constater l'influence de la nitrification sur la fécondation des terres arables, pour reconnaître toute l'importance du rôle de l'air dans l'alimentation des plantes, sur lesquelles l'attention des observateurs s'était jusque-là bien moins appesantie que sur la vie des animaux.

D'ailleurs, les recherches scientifiques mirent d'abord uniquement en évidence les restitutions que les plantes font à l'atmosphère. Ainsi, au commencement du dix-huitième siècle, Hales détermina par des pesées l'énorme

quantité de vapeur d'eau que les plantes transpirent; puis Bonnet constata que des feuilles fraîches, placées au fond d'un vase contenant de l'eau de source, laissent dégager des bulles gazeuses par leur exposition au soleil, mais qu'elles ne produisent plus aucun gaz lorsque l'eau dans laquelle elles sont plongées a été préalablement bouillie. Bonnet en conclut que le gaz qu'il avait recueilli dans sa première observation provenait de l'eau, mais il n'aperçut pas complètement dans les faits qu'il avait constatés l'action décomposante exercée par les végétaux; ce n'est que plus tard que la question de l'assimilation directe ou indirecte de quelques-uns des éléments de l'air par les végétaux a pu être discutée. Il fallait, pour que toutes les parties du problème fussent posées et pour qu'on pût chercher à les résoudre, que des idées vagues ou incomplètes dues à des vues synthétiques, à des observations en gros, fussent remplacées par les idées précises que l'analyse vint fournir, à la suite des immenses travaux accomplis par l'illustre phalange des savants de la seconde partie du dix-huitième siècle.

Les recherches de Van Helmont, Hales, Mayow, Bergman, Scheele et Lavoisier, conduisirent peu à peu à soupçonner, à reconnaître, à constater enfin que l'air est principalement composé d'oxygène et d'azote.

Le rapport de ces deux gaz se maintient-il constant dans un même lieu, sous tous les climats, dans tous les temps, à la surface de la Terre et dans les plus hautes régions aériennes où l'homme puisse s'élever? Les expériences de Cavendish, Davy, Marty, Berthollet, Fourcroy, établissent que l'oxygène et l'azote sont, à peu près dans le rapport de 1 à 4. Bientôt après, Gay-Lussac démontre que l'air recueilli à une hauteur

de 6 à 7 kilomètres au-dessus du niveau moyen des mers présente la même composition que l'air de nos plaines; Humboldt (1804), M. Despretz (1822), MM. Dumas et Boussingault (1841), MM. Regnault et Reiset (1845), M. Doyère (1847), précisent davantage la valeur du rapport des deux gaz par l'emploi des méthodes analytiques les plus variées et les plus délicates, en donnant des procédés d'exécution rapides qui permettent de constater la vérité du résultat fondamental, dans les conditions de lieu et de temps les plus multipliées.

La conséquence la plus importante de toutes ces recherches, qui ont occupé les chimistes et les physiiciens les plus éminents de l'Europe pendant trois quarts de siècle, c'est que si les proportions de l'azote et de l'oxygène de l'atmosphère s'éloignent jamais du rapport de 792 à 208 en volume, ou de 769 kilogrammes à 231 kilogrammes en poids pour 1,000 d'air, les variations ne pourront être reconnues qu'après une longue suite de siècles. Ce fait peut être considéré comme la base de la statique chimique des êtres organisés au point de vue de l'atmosphère, en ce qui concerne l'influence absorbante des animaux, l'influence réparatrice des végétaux.

Aux expériences de Boyle, Hales, Lignac, Black, Priestley, qui ont montré que la respiration des animaux a une action marquée sur l'air atmosphérique, qu'elle en diminue le volume, qu'elle en change la nature au point d'ôter en peu de temps à cet air la faculté d'entretenir la vie, répondirent d'autres expériences du même Priestley, complétées par celles d'Ingenhousz, de Senebier et de Théodore de Saussure, d'où il résultait que les végétaux émettent l'élément aérien absorbé par les animaux et ont la propriété d'améliorer l'air atmosphérique vicié par la respiration et par la

combustion. Dans leur célèbre statique chimique des êtres organisés, MM. Dumas et Boussingault ont édicté en ces termes la loi définitive du phénomène :

« L'oxygène enlevé par les animaux est restitué par les végétaux ; les premiers consomment de l'oxygène ; les seconds produisent de l'oxygène ; — Les premiers brûlent du carbone, les seconds produisent du carbone ; — les premiers exhalent de l'acide carbonique ; les seconds fixent de l'acide carbonique. »

On voit par cette loi que la statique atmosphérique semble se déduire naturellement d'une sorte de compensation qui s'établirait entre les rôles contraires des animaux et des plantes en ce qui concerne l'oxygène de l'air : l'oxygène fixé par ceux-là sur du carbone, pour produire de l'acide carbonique, serait rendu libre ou détaché par ceux-ci de l'acide carbonique, pour laisser du carbone dans leur organisme. Toutefois l'action de l'atmosphère sur la partie solide et liquide de notre globe et sur tous les êtres qui la peuplent est beaucoup plus complexe qu'il n'apparaît d'après ce premier aperçu. Un grand nombre d'autres phénomènes se groupent autour du premier fait que les recherches chimiques ont mis en évidence. Par exemple, nous démontrons que l'oxygène de l'air est absorbé par le sol en culture aussi bien que par les animaux qui respirent ou par nos foyers qui brûlent, et que les plantes décomposent aussi une énorme quantité d'acide carbonique qui ne provient ni de la respiration des animaux, ni des combustions allumées par la main des hommes, ni de celles bien plus énergiques encore qui ont leur origine dans les convulsions volcaniques de notre planète. Remarquons auparavant que l'un des résultats les plus importants pour la physique terrestre, obtenus par les recherches incessantes des savants sur la nature de l'air atmosphérique, consiste en ce

que cet air n'est pas une combinaison mais est un mélange d'oxygène et d'azote principalement, de telle sorte que chacun de ces deux corps simples se comporte dans l'atmosphère en vertu de ses propres affinités comme s'il était isolé et non pas comme s'il était déjà entré dans les liens d'une combinaison qui lui donnerait des propriétés distinctes de celles que l'on reconnaît à l'oxygène et à l'azote, quand on les étudie séparément et dans un état de pureté absolue. D'ailleurs l'oxygène et l'azote ne sont pas les seuls corps à considérer quand on cherche à se rendre un compte exact et complet de l'influence de l'atmosphère sur la végétation.

Ainsi,

L'acide carbonique renfermé dans la proportion variable de 4 à 6 dix millièmes, et que Black a appris à reconnaître dans l'air par la célèbre expérience de la pellicule blanchâtre avec couleurs irisées, qui se forme sur l'eau de chaux abandonnée dans un vase ouvert ;

La vapeur d'eau qui se résout en pluie, en neige, en grêle, en grésil, en rosée, en gelée blanche, en brouillards humides, de manière à entraîner vers le sol une foule de matériaux divers, de telle sorte que de Humboldt a pu écrire dans une lettre à M. Boussingault, après les belles recherches de cet illustre agronome et chimiste sur les matières dissoutes dans la rosée : « On saura à l'avenir que les perles des poètes déposées sur les calices des fleurs, et à la pointe des herbes, contiennent tout ce qu'il faut pour faire du lait et de la viande ; »

L'ammoniaque, l'acide nitrique, les sels de soude, de chaux, etc., puis ces substances si diverses, organisées ou inorganiques, que l'on a appelées les immondices de l'atmosphère, que les recherches de Bergman

(1780), Brandes (1825), Zimmermann, Berzélius, Hermstädt, Kruger, MM. Liebig, Isidore Pierre, Ben Jones, Bineau, Boussingault, Thomas Way, etc., etc., ont signalées, puis étudiées avec plus de soin après que nous avons eu, nous-même, rappelé l'attention sur leur importance ;

Tous ces corps, toutes ces substances exercent sur la vie des plantes une action favorable et directe que la science a commencé à faire connaître.

Peut-être serait-il juste de dire que l'air considéré dans l'état de pureté que l'on réalise quelquefois dans les laboratoires frapperait la terre de stérilité; peut-être est-il nécessaire au maintien de la vie sur notre planète qu'une foule d'impuretés soient incessamment transportées par les vents et les tempêtes, des lieux où elles se produisent, vers les terrains où des germes les attendent pour être fécondés.

Dans ses *Tableaux de la nature*, de Humboldt a peint en termes magnifiques la merveilleuse multiplicité des germes de vie contenus dans l'atmosphère. « Les vents, dit-il, enlèvent à la surface des eaux desséchées des Rotifères, des Brachions et une multitude d'animalcules invisibles. Immobiles et offrant toutes les apparences de la mort, ces êtres flottent suspendus dans les airs, jusqu'à ce que la rosée les ramène à la terre nourissante, dissolve l'enveloppe qui enferme leurs corps tourbillonnants et diaphanes, et, grâce sans doute à l'oxygène que l'eau contient toujours, souffle aux organes une nouvelle irritabilité. Les météores de l'Atlantique, formés de vapeurs jaunes et poudreuses, qui, des îles du cap Vert, s'avancent de temps à autre vers l'est, dans le nord de l'Afrique, en Italie et dans l'Europe centrale, sont, d'après la brillante découverte d'Ehrenberg, des amas d'organismes microscopiques,

enfermés dans des enveloppes siliceuses. Beaucoup peut-être ont erré durant de longues années, à travers les couches les plus élevées de l'atmosphère, jusqu'à ce que des courants d'air verticaux ou les vents alizés qui soufflent dans les hautes régions les ramènent, capables encore de vie et tout prêts à se multiplier par la division spontanée. Outre les créatures déjà en possession de l'existence, l'atmosphère contient encore des germes innombrables de vie future, des œufs d'insectes et des œufs de plantes, qui, soutenus par des couronnes de poils ou de plumes, partent pour les longues pérégrinations de l'automne. La poussière fécondante que sèment les fleurs mâles, dans les espèces où les sexes sont séparés, est portée elle-même par les vents et par des insectes ailés à travers la terre et les mers, jusqu'aux plantes femelles qui vivent dans la solitude. Partout où l'observateur de la nature plonge ses regards, il rencontre la vie ou un germe prêt à la recevoir. L'atmosphère agitée dans laquelle nous sommes submergés, sans pouvoir jamais en atteindre la surface, fournit à un grand nombre de créatures organiques la nourriture la plus nécessaire à leur existence; mais ces êtres ont besoin encore d'un aliment plus grossier, que peut seul leur offrir le sol qui sert de lit à cet océan gazeux. »

Le plus actif de tous les éléments du mélange aérien, dont nous venons d'esquisser la complexité extraordinaire, est évidemment l'oxygène. Ce corps, dont les affinités sont si énergiques, peut-il rester absolument neutre dans tous les phénomènes de la végétation? est-il tout simplement rendu libre lors de la fixation du carbone qui résulte de la décomposition de l'acide carbonique? L'expérience a montré qu'il n'en est pas ainsi. L'oxygène de l'air est absorbé dans l'acte de

la germination des graines et dans l'acte de la fécondation des fleurs. Dans ces deux cas, le végétal se fait en quelque sorte un animal : il brûle du carbone et de l'hydrogène. Les expériences précises et multipliées de Rollo et surtout de Théodore de Saussure et de M. Boussingault ne laissent aucun doute sur ce résultat remarquable. Dans une graine qui germe, la quantité absolue d'azote reste presque constante, le carbone, l'hydrogène et l'oxygène diminuent; le phénomène de régénération accompagnée d'une perte de substance ne s'accomplit que dans l'ombre, à l'abri de la lumière et en présence d'oxygène.

Une fois que la germination a fait naître les organes de la plante, d'une part les racines qui s'allongent et se multiplient dans le sol en recouvrant leurs extrémités de fibres chevelues, d'autre part les tiges qui s'élèvent en envoyant dans toutes les directions, mais surtout vers les endroits exposés à la lumière, les branches qui se garnissent de feuilles pendant le jour; une fois que tous ces organes sont nés, la plante rend de l'oxygène à l'atmosphère, comme nous l'avons dit. Les expériences de Bonnet, Priestley, Ingenhousz, Senebier et de M. Boussingault sont concluantes à cet égard, et démontrent de plus que l'oxygène dégagé provient de la décomposition de l'acide carbonique absorbé par les organes des feuilles ou par les racines. Mais le phénomène n'a lieu encore qu'en présence de l'oxygène dans le milieu aérien où baignent les feuilles, dans le milieu solide mais poreux où plongent les racines. Supprimez l'oxygène soit de l'atmosphère, soit du sol, et les plantes cessent de se développer, pour bientôt mourir. Si le développement continue quelque temps dans un milieu qu'on a préalablement dépouillé de gaz oxygène, c'est uniquement, comme l'a démontré

Théodore de Saussure, parce que les parties vertes y répandent ce gaz; si on enlève l'oxygène à mesure qu'il se produit, on arrête l'accroissement du végétal.

Pendant la nuit les plantes cessent d'émettre de l'oxygène; elles en condensent, au contraire, une quantité à peu près égale à celle du volume de leurs feuilles et elles dégagent de l'acide carbonique qui paraît provenir, d'après les expériences de de Saussure et de M. Boussingault, de la combustion de leur carbone.

De ces faits on peut conclure que les plantes paraissent respirer, qu'elles inspirent et qu'elles expirent alternativement. D'après des recherches récentes (1859) de M. Eugène Risler, le fer que contiennent les plantes jouerait un rôle important en présence de l'atmosphère. « Dans les racines et les graines, dit ce savant agronome, le fer est à l'état de protoxyde. Il se trouve également à cet état dans les parties blanches des végétaux. Le peroxyde prédomine d'autant plus que les parties des plantes sont plus vertes. Il domine dans les feuilles rougies de l'automne.... Quand les suc de végétaux sont exposés à l'air et à la lumière, le protoxyde se convertit peu à peu en peroxyde, et d'autant plus vite, que la lumière est plus intense relativement au volume du suc. A l'obscurité, il est, au contraire, réduit par les substances organiques.... La chlorophylle contient du peroxyde et du protoxyde de fer, dont les couleurs jaune et bleuâtre forment ensemble le vert. A l'obscurité, il y a réduction du peroxyde par les matières organiques qui l'entourent et dégagement d'acide carbonique. Mais sous l'influence de la lumière, cette réduction n'a pas lieu. Dans ces conditions, il se fait la réaction de la rouille ordinaire. Le protoxyde et le peroxyde forment un couple voltaïque, qui décompose à la fois l'eau et l'acide carbonique que celle-ci tient en dissolution, tandis que l'hydrogène et le carbone à

l'état naissant peuvent entrer dans des composés organiques. » Cette théorie ingénieuse de la respiration des plantes aura certainement besoin d'être confirmée par de nouvelles expériences; il y a lieu toutefois de remarquer dès maintenant que le jaune et le bleu des deux sels de fer au minimum et au maximum, auxquels M. Risler fait jouer un rôle, ont été trouvés dans les recherches plus récentes de M. Frémy sur la chlorophylle.

On peut être en désaccord sur l'explication de l'action exercée par l'oxygène gazeux sur les phénomènes de végétation qui se produisent dans les organes aériens des plantes, mais il est impossible de nier la nécessité de l'intervention de ce principe actif de notre atmosphère dans le jeu des réactions qui s'accomplissent en dehors du sol, quand les végétaux se développent et croissent. A l'intérieur du sol où plongent les racines, la présence de l'oxygène n'est pas moins indispensable. Si les parties souterraines d'une plante sont placées dans un sol où l'oxygène ne peut pénétrer, ou bien dans un sol contenant de l'acide carbonique pur, de l'azote pur, de l'hydrogène pur, la plante ne tarde pas à mourir, comme l'a démontré Théodore de Saussure. Une eau stagnante ou privée d'oxygène, qui baigne un sol dans lequel est planté un végétal, devient mortelle pour celui-ci. Aussi les agriculteurs ont-ils soin d'ameublir profondément le sol dans lequel ils veulent obtenir d'abondantes récoltes, et ont-ils accepté avec empressement le drainage, c'est-à-dire cette moderne invention de tuyaux placés souterrainement de manière à établir sous le sol cultivé une circulation continue d'air et d'eau. L'oxygène qui pénètre ainsi dans la terre, est rapidement absorbé. D'abord, MM. Boussingault et Levy ont démontré que l'air des pores de la terre est extrêmement riche en acide car-

bonique, que ce dernier gaz s'y élève parfois jusqu'à 10 pour 100 du volume total. D'un autre côté, j'ai trouvé que l'air des tuyaux de drainage ne renferme souvent que de l'acide carbonique et de l'azote, et que dans l'eau qui s'échappe des bouches des drains l'oxygène a aussi presque entièrement disparu.

Que devient l'oxygène, quand il a pénétré dans l'intérieur de la couche arable? Tout démontre qu'outre l'action spéciale qu'il exerce sur les racines des plantes vivantes, il se combine encore avec les matières organiques ou minérales du sol. Dès 1854, j'ai constaté la présence de fortes proportions de nitrates, et la rareté de l'ammoniaque dans les eaux provenant du drainage de sols richement fumés. Ainsi la preuve de l'oxydation des matières organiques du sol est directement administrée par la présence de l'acide carbonique et par la nitrification.

Ceux qui connaissent les faits les plus vulgaires de l'agriculture n'hésiteront pas à admettre l'utilité de cette oxydation. Tous les cultivateurs savent en effet que c'est en vain qu'on ajouterait de l'engrais à un sol pour augmenter sa fécondité; ce sol resterait stérile, si, par les labours, on n'y faisait pénétrer de l'air. Les cultivateurs savent aussi que le sous-sol ramené à la surface frappe parfois la couche arable de stérilité, jusqu'à ce qu'il ait été suffisamment aéré.

M. Chevreul a émis le premier, en 1850, l'idée que le drainage devait agir non pas seulement en enlevant l'eau en excès des terrains humides, mais encore en déterminant l'intervention d'une certaine quantité d'air dans le sol. La production de sulfures nuisibles à la végétation, dans les sols compactes, humides et chargés originairement de matières organiques et de sulfates, qui sont au-dessous du pavé des villes, avait démontré à l'illustre chimiste la nécessité de

l'aération des sols cultivés, et il n'avait pas hésité à attribuer à cette aération les bons effets constatés du drainage.

L'oxygène de l'atmosphère pénétrant dans le sol oxyde les sulfures, les sels de fer, et les matières organiques qui s'y trouvent. Il se fait de l'acide carbonique; les acides organiques du sol sont altérés, comme l'a indiqué Sprengel; enfin, il se produit des nitrates, comme j'en ai donné la preuve.

Mais est-ce directement ou indirectement que l'oxygène agit pour produire l'oxydation des matières organiques naturellement contenues dans la terre, ou que les cultivateurs ajoutent sous la forme de fumier ou d'engrais divers? L'oxygène se combine-t-il directement avec l'humus du sol qui l'absorberait, pour lui permettre de brûler les matières carbonées et azotées? ou bien l'oxygène n'irait-il pas préalablement se fixer sur quelques-uns des minéraux du sol, sur des protoxydes de fer, sur un sulfure, etc.? Dès 1846, un savant ingénieur des mines, M. Daubrée, dans un Mémoire sur la formation du minerai de fer des marais et des lacs, a imaginé que le fer contenu dans tous les sols fertiles aurait pour rôle spécial de servir de récepteur à l'oxygène de l'air et de céder ensuite ce gaz peu à peu aux matières organiques du sol. M. Daubrée s'est exprimé en ces termes : « L'oxyde de fer qui se trouve dans toutes les terres végétales peut favoriser la production d'acide carbonique, par la faculté qu'il possède d'être facilement réduit par les matières organiques de l'état de peroxyde à l'état de protoxyde, et de repasser de nouveau à l'état de peroxyde par l'action de l'oxygène de l'air : le peroxyde de fer en contact avec la matière organique, en brûle une partie, et se transforme en carbonate de protoxyde de fer; mais quand plus tard l'oxygène de l'air intervient, le protoxyde de fer repasse

à l'état de peroxyde, et l'acide carbonique se dégage au fur et à mesure de cette oxydation. Ainsi l'oxyde de fer servirait d'agent intermédiaire destiné à amener une partie de l'oxygène nécessaire à la combustion des engrais sous un état favorable à cette réaction. »

M. Kuhlmann, M. Paul Thénard, M. Hervé-Mangon, se sont rangés, dans des communications faites à l'Académie des sciences en 1859, à l'opinion de la cession facile d'oxygène que ferait le peroxyde de fer aux matières organiques pour les oxyder, les brûler, et les rendre assimilables par les végétaux. M. Hervé-Mangon a rendu le phénomène sensible en montrant qu'un liquide clair tiré d'un sol drainé se trouble au contact de l'air par absorption d'oxygène, et s'éclaircit de nouveau quand on le soustrait à l'oxydation. Les crénates et les apocrénates de Berzélius joueraient ainsi un rôle important dans ce qu'on pourrait appeler la respiration du sol. Les engrais mis en réserve dans le sol deviendraient assimilables lorsque l'air, par suite de labour et de drainage, rendrait de l'oxygène aux sels de fer, devenus inactifs dès qu'ils sont réduits à l'état de protoxyde.

Je n'aime pas les réclamations de priorité, mais je ne dois pas cependant laisser effacer de l'histoire de la science des recherches antérieures à celles qui occupent aujourd'hui l'attention des chimistes et des agronomes. Je crois que les sels de fer ne sont pas les seuls intermédiaires par lesquels l'oxygène de l'atmosphère arrive aux plantes; les sulfures et l'humus du sol produisent les mêmes résultats. Dans la première édition de mon *Traité de drainage*, je me suis sur ces faits exprimé de la manière suivante. On remarquera que m'adressant à des cultivateurs auxquels la chimie n'est pas familière, j'ai dû entrer dans des explications que j'aurais suppri-

mées pour un auditoire tel que le vôtre, s'il ne s'était agi d'établir une antériorité :

« 1^{re} Ainsi que M. Chevreul l'a démontré, il y a de l'hydrogène sulfuré, ou, autrement dit, de l'acide sulfhydrique ou hydrosulfurique produit, lorsque des matières organiques se putréfient en présence des sulfates. On sait que l'acide sulfhydrique, corps qui a l'odeur des œufs pourris, qui noircit l'argent, le plomb, le cuivre, est un poison énergique pour les animaux et les végétaux. Cet acide sulfhydrique, il est vrai, se combine avec les radicaux des alcalis pour former des sulfures fixes; mais en présence des acides organiques que fournit aussi la putréfaction des matières animales ou végétales contenues dans le sol, l'acide sulfhydrique peut être mis en liberté et nuire énergiquement à la végétation. L'influence de l'air a pour effet direct de fournir de l'oxygène aux sulfures, s'ils sont formés, et de les empêcher de pouvoir donner naissance à de l'acide sulfhydrique. Quand les sulfures ne sont pas encore produits, l'oxygène de l'air brûle directement les matières organiques, surtout en présence des alcalis, et alors il ne se forme aucun corps nuisible à la végétation.

« 2^o Quand un sol n'est pas aéré, et qu'il contient de l'oxyde de fer, il arrive que cet oxyde de fer abandonne de l'oxygène aux matières organiques en putréfaction, pour les brûler lentement en se réduisant à un état d'oxydation inférieur, jusqu'à ce qu'il ne puisse plus céder aucune parcelle d'oxygène. Le sol devient bientôt improductif si l'air ne peut pas s'y renouveler. On aura beau y ajouter des engrais : en l'absence d'oxygène, les engrais ne fourniront que des produits nuisibles aux plantes. Supposons qu'au bout de quelque temps l'air puisse intervenir : son premier effet sera de réparer les

désastres passés, c'est-à-dire de régénérer de l'oxyde de fer.

« 3° Il arrive que beaucoup de sols contiennent des pyrites ou sulfures de fer. Ces pyrites ne seront pas dangereuses si de l'air peut être donné au sol, car l'oxygène de cet air transformera leurs éléments: l'un, c'est-à-dire le soufre, en acide sulfurique; l'autre, ou le fer, en oxyde de fer. C'est ce qui se produit dans la préparation des cendres pyriteuses que l'on fabrique pour l'agriculture au bord de certaines carrières, par la simple accumulation dans des tas où l'on permet à l'air d'intervenir. Mais supprimez l'introduction de l'air dans les terres pyriteuses, vous aurez beau les fumer, elles continueront à rester sinon stériles, au moins peu fertiles. »

Ainsi l'oxygène de l'air qui pénètre dans le sol se fixe au moins sur trois éléments de presque tous les terrains cultivés, sur l'humus, sur les sulfures, sur les composés ferrugineux, pour être absorbé par des matières capables de devenir les aliments des plantes. Il peut y avoir encore quelques autres corps poreux jouissant de la même propriété de condenser l'oxygène atmosphérique à la manière du charbon, du carbonate de magnésie, etc. Quoi qu'il en soit, c'est par l'oxygène de l'air et dans l'intérieur du sol que se fait ce qu'on peut appeler la digestion végétale: on comprend ainsi l'importance que les agronomes ont de tout temps attachée à l'aération du sol arable, au point que quelques-uns, Jethro Tull, il y a cent cinquante ans, et aujourd'hui encore le révérend Samuel Smith, ont pu proposer de cultiver certains sols sans jamais y mettre d'engrais, et par des ameublissements et des retournements destinés à absorber l'air. Ainsi que l'a remarqué M. Girardin, actuellement doyen de la faculté des sciences de Lille, mais qui a rendu tant de ser-

vices à la Normandie industrielle et agricole qu'on a pris l'habitude de l'appeler M. Girardin de Rouen, la théorie scientifique des labours repose, non pas seulement sur la nécessité de rendre le sol plus perméable aux racines, non pas seulement non plus sur la désagrégation et sur le mélange intime de tous les matériaux organiques ou minéraux du sol, mais encore et surtout sur la nécessité de mettre toutes les parties de la couche arable en contact avec l'air atmosphérique.

On a pendant longtemps attribué à l'aération du sol des actions mystérieuses; on a dit que l'atmosphère apportait aux plantes toute leur nourriture; il est permis aujourd'hui d'être plus précis et plus vrai; c'est la combinaison des éléments de l'atmosphère et du sol qui produit les matériaux utiles à l'alimentation végétale. Ainsi il est établi par les analyses de MM. Boussingault et Lévy que l'oxygène de l'air, s'unissant au carbone du sol, fournit de l'acide carbonique; il est établi par nos recherches, poursuivies en Angleterre par M. Thomas Way, que l'oxygène de l'air, en s'unissant aux matières azotées et ammoniacales, donne naissance à des nitrates, et cela, en proportion d'autant plus grande que le sol est plus richement fumé; car des eaux de drainage, provenant de sols non fumés, ne renfermaient que de 2 à 16 milligrammes d'acide nitrique par litre seulement, tandis que l'acide nitrique s'est élevé à 77 milligrammes dans une eau provenant d'un terrain qui avait reçu du fumier de ferme, et à 210 milligrammes dans de l'eau écoulée des drains d'une terre où l'on avait semé par hectare 650 kilogrammes de guano, cet engrais si riche en acide urique et en ammoniac. En même temps, les terres soumises à un drainage, c'est-à-dire à une nitrification énergique, étaient devenues d'une fécondité double ou triple des mêmes terres également fumées

par les mêmes engrais, dans les mêmes proportions, mais non exposées, en vertu du drainage, à l'action bienfaisante de l'oxygène de l'atmosphère.

Ainsi l'importance de l'oxygène de l'air pour la végétation consiste, non-seulement dans une action directe sur les racines des plantes, mais encore dans la préparation des aliments qui conviennent aux végétaux par une action indirecte exercée sur les substances minérales et organiques du sol arable. Ces influences favorables de l'oxygène se produisent-elles alors que ce gaz est dans cet état particulier sur lequel M. Schœnbein a vivement appelé l'attention des savants et que l'on caractérise par le mot d'ozone? Est-ce à l'état de dissolution dans l'eau que l'oxygène agit? Ou bien la porosité de la terre permet-elle, en condensant les gaz, des réactions de contact particulières? Enfin l'humus du sol n'intervient-il pas dans le phénomène, comme le pensent tant d'agriculteurs? Peut-être toutes ces causes ont-elles leur part dans cette grande harmonie de la nature qui a voulu que les aliments des plantes fussent préparés sur tous les sols où une semence viendrait à tomber, pour que la Terre prît en tous lieux son vêtement de verdure et ne fût jamais inhospitalière à la vie? Quoi qu'il en soit, l'agriculture a découvert depuis longtemps les moyens de rendre plus rapide et plus énergique l'absorption de l'oxygène de l'air. C'est le labour, c'est l'ameublissement du sol richement fumé qui fait les abondantes récoltes; et quand la terre a acquis sa plus grande fertilité, qu'elle s'est transformée en terreau, il y naît toujours des nitrates, comme l'ont démontré les belles recherches de M. Boussingault, sur le terreau du Liebfrauenberg.

S'il n'y a aucun doute à avoir sur l'intervention

de l'oxygène de l'atmosphère dans les divers phénomènes que présente la végétation, combien les choses sont différentes en ce qui concerne l'azote. Cependant le gaz azote existe dans l'air atmosphérique en proportion bien plus grande que l'oxygène; il forme à peu près les quatre cinquièmes du volume total de l'enveloppe vaporeuse de notre planète, et d'un autre côté on le retrouve dans tous les êtres vivants, animaux et végétaux, et surtout dans les organes et les fluides qui servent à la nutrition et à la reproduction des créatures. Mais les affinités du gaz azote sont faibles; elles ont besoin, pour être excitées, de l'intervention active des agents physiques; d'un autre côté, l'azote existe dans les poussières de l'atmosphère sous mille formes diverses. Ces remarques font comprendre qu'on ne puisse pas apercevoir facilement l'intervention de l'azote aérien dans les phénomènes de la végétation. On a cependant prétendu trancher plusieurs fois la question. Tout le monde se souvient des expériences communiquées dans ces dernières années à l'Académie des sciences, et au moyen desquelles on croyait pouvoir démontrer l'absorption directe du gaz azote par des plantes ayant végété dans un sol stérile et au sein d'une atmosphère confinée, mais constamment renouvelée. Il ne nous paraît pas certain que les corps azotés de l'atmosphère aient été enlevés à l'air admis dans les appareils dont on faisait usage, et que l'eau d'arrosage fournie aux plantes ait été préalablement privée de toute substance azotée. Au surplus, l'opinion de l'absorption directe de l'azote gazeux semble aujourd'hui abandonnée par ses plus ardens défenseurs, et je n'ai à m'occuper ici que des faits bien constatés. Or, d'expériences exécutées il y a plus de vingt ans par M. Boussingault, aussi bien que des expériences qui ont été entreprises plus récemment, il résulte deux choses incontestables et incontestées :

1° Quelques plantes cultivées dans un sol absolument privé d'engrais, mais dans l'atmosphère libre, ont acquis de très petites quantités d'azote, c'est-à-dire que dans la plante totale il y a eu un peu plus d'azote que dans la graine qui lui a donné naissance ;

2° Les plantes ne renferment beaucoup plus d'azote que les graines d'où elles proviennent, qu'autant qu'elles se sont développées sur un sol riche en matières azotées facilement décomposables et réductibles soit en ammoniaque, soit en acide nitrique.

Que conclure de pareils faits, si ce n'est que l'azote atmosphérique n'est pas une ressource directe et immédiate pour la végétation et surtout pour l'agriculture ? Néanmoins il est vrai que pendant la jachère il se fait une accumulation d'azote dans le sol. Cela ne peut pas être mis en doute, puisque, par exemple, dans une expérience faite par M. Boussingault, un vase en poterie poreuse pesant 400 grammes, bien lavé et bien calciné préalablement, a fixé, en quelques semaines, par le fait simple de son abandon à l'air, environ 2 centigrammes d'azote, en partie à l'état d'ammoniaque, en partie à l'état d'acide nitrique, en partie aussi sous un état non déterminé. D'ailleurs les recherches directes effectuées sur l'air par MM. Gräber, Kemp, Fresenius et d'autres encore, ont montré qu'il existe de l'ammoniaque dans l'atmosphère, en quantité très-petite, il est vrai, mais enfin en quantité pondérable. En outre toute buée aqueuse qui vient à se déposer sur un corps terrestre contient des nitrates. Enfin chaque fois qu'une étincelle électrique, qu'un éclair sillonne les airs, il se fait du nitrate d'ammoniaque, selon les expériences ingénieuses de Cavendish. Tous ces composés azotés atmosphériques en obéissant à l'inexorable pesanteur tombent à terre. On voit donc que le sol arable peut lentement s'enrichir de matières azotées, et tout l'a-

zote engagé sous des formes si variées dans tous les végétaux vivants ou fossiles, aussi bien que dans tous les animaux qui peuplent notre planète, peut même provenir originairement et exclusivement de l'océan aérien, sans qu'il y ait actuellement assimilation directe de l'azote gazeux par les organes des plantes.

L'azote étant soluble dans l'eau pénètre dans cet état au sein de la terre et il en imbibe tous les pores. Il est possible qu'il se produise, au moyen de l'azote ainsi introduit dans le sol arable, soit de l'ammoniaque, soit de l'acide nitrique, soit même quelque autre corps inconnu jusqu'à ce jour. L'ammoniaque peut naître quand les composés ferrugineux du sol absorbent l'oxygène de l'air, ainsi qu'elle se produit dans de l'eau aérée où se rouille du fer. De l'acide nitrique se forme peut-être partiellement au moyen de l'azote de l'air, lorsque l'oxygène aérien est à l'état qu'on a nommé ozoné, peut-être aussi alors que toutes les circonstances propres à la nitrification se trouvent réunies dans une terre cultivée. On a supposé que pendant les phénomènes de nitrification du sol, que pendant ceux d'oxydation des matières diverses contenues dans une terre aérée, l'azote atmosphérique pourrait en même temps s'oxyder, se nitrifier. On a cherché à faire passer toutes les hypothèses que suggère à l'esprit la contemplation de ce difficile problème dans le domaine des faits démontrés, en ayant recours à diverses expériences dont le principe a consisté à chercher si des matières organiques déjà azotées ou bien complètement dépourvues d'azote, ne rendraient pas plus facile, plus rapide, l'accumulation de l'azote atmosphérique dans le sol ou dans une plante en culture. Les efforts nombreux tentés dans cette voie n'ont pas encore abouti à des résultats tout à fait positifs, et cependant Théodore de Saussure, M. Mulder, d'Utrecht, M. Bons-

singault, MM. Lawes et Gilbert, se sont occupés de mener à bien les recherches entreprises.

Ainsi donc l'azote de l'air ne joue qu'un rôle indirect, éloigné, dans les phénomènes de la végétation qui se produisent aujourd'hui sous nos yeux. Il constitue un vaste réservoir, où la nature ne puise qu'avec une prudente mesure que l'homme a été condamné à respecter jusqu'à ce jour, car les efforts de cyanuration directe des alcalis au moyen de l'azote gazeux de l'océan aérien n'ont encore produit que des résultats gros en espérance, sans doute, mais faibles en réalité.

Les choses sont bien différentes pour l'acide carbonique de l'air, quoiqu'il ne constitue qu'une très-petite fraction de la masse totale de l'atmosphère. L'acide carbonique aérien provient de la combustion des milliards de foyers allumés à la surface de la Terre, de la respiration des animaux, de la combustion lente au contact de l'air de toutes les matières carbonées d'origine organique qui sont répandues à la surface de la terre, et surtout des volcans et des réservoirs souterrains où il gît comprimé pour s'échapper par intervalles à travers les fissures présentées par l'écorce solide de notre globe. Son action directe sur les plantes qui, sous l'influence de la lumière, en gardent le carbone et en dégagent l'oxygène, est une des plus brillantes découvertes de la fin du dix-huitième siècle. Bonnet, Priestley, Scheele, Ingenhousz, Senebier, Perceval, Théodore de Saussure, ont successivement aperçu toutes les circonstances du phénomène et montré que les végétaux grandissent en s'assimilant le carbone brûlé par les animaux, et que chacun, immobile à sa place, améliore l'air si nécessaire à la respiration des êtres qui se meuvent au fond de l'océan atmosphérique.

Les plantes aériennes et les plantes aquatiques se

comportent à cet égard de la même manière, ainsi qu'il résulte des expériences de MM. Cloez et Gratiolet. L'intervention du gaz oxygène, comme l'a découvert Théodore de Saussure, est nécessaire pour que, sous l'influence de la lumière, les parties vertes des plantes exercent leur action décomposante sur l'acide carbonique et que les sucs végétaux se modifient. Lorsque la nuit survient, l'oxygène paraît seul continuer à agir, et il se dégage alors de l'acide carbonique.

L'appareil foliacé des végétaux soutire directement l'acide carbonique gazeux de l'atmosphère, ainsi que l'ont prouvé des expériences décisives de M. Boussingault. Aussi les cultivateurs ont-ils constaté que les vents, en renouvelant les couches gazeuses en contact avec les feuilles, favorisent l'accroissement des plantes qui font plus de progrès dans un air agité que dans un air calme. Cependant l'acide carbonique emprunté au sol par les spongioles des racines est également décomposé par les plantes et joue le rôle que M. Liebig lui attribue trop exclusivement. En effet, des expériences récentes de M. Soubeiran sur l'absorption de l'ulmate d'ammoniaque par les plantes, d'autres expériences, de M. Malaguti et de MM. Verdeil et Eugène Risler confirment cette opinion, de Théodore de Saussure, que « tout le carbone qui entre dans la composition des végétaux ne vient pas de l'acide carbonique de l'air; que les plantes en tirent aussi du sol sous forme d'humus soluble dans l'eau. » Le rôle important que les cultivateurs attribuent à l'humus soluble des bonnes terres arables n'est donc point contredit par les recherches des chimistes. Probablement les plantes qui aiment la lumière prennent plus de carbone dans l'air que dans le sol; au contraire, les plantes, en moins grand nombre, qui se plaisent à l'ombre prennent plus de carbone dans le sol que dans l'air.

Si l'acide carbonique de l'air donne du carbone aux plantes, la vapeur d'eau, qui voyage incessamment du sol vers les régions aériennes les plus élevées pour retomber en pluie ou en rosée, leur fournit l'hydrogène qui s'ajoute au carbone pour constituer certains produits très-précieux de la végétation et particulièrement les essences. De l'eau, des engrais, de la chaleur et de la lumière, et tous les miracles d'une végétation luxuriante s'accomplissent. La quantité d'eau qui, du sol passe à travers l'organisme du végétal pour être évaporée par les feuilles, d'après les expériences de Hales, de M. Boussingault, de MM. Lawes et Gilbert, est vraiment énorme. Un hectare de choux, en vingt-quatre heures, n'évapore pas moins de vingt-quatre mètres cubes d'eau; d'autres plantes sont moins avides d'humidité; ainsi un hectare de houblon évapore environ trois mètres cubes d'eau. La saturation de l'air influe certainement sur l'activité de l'évaporation et par suite sur l'ensemble de la végétation. L'ascension de la sève, véritable phénomène mécanique fondé sur la capillarité, comme l'a démontré récemment M. Jamin, et non pas sur une action vitale, est rendue plus énergique quand l'air est plus sec, si toutefois les racines trouvent dans le sol des sucs suffisamment abondants; la végétation est florissante lorsque ces sucs sont riches et convenablement préparés dans la terre par l'oxygène de l'air. On voit donc encore la végétation réagir sur la constitution de l'atmosphère et y entretenir de l'humidité qui est rendue à l'air, en même temps que de l'oxygène dégagé de ses combinaisons avec le carbone.

La très-grande partie de l'eau absorbée par les plantes vient des pluies. Celles-ci n'arrivent à la terre qu'après avoir balayé en quelque sorte, selon l'expression de Bergman, que j'ai plusieurs fois rappelée,

toutes les immondices de l'atmosphère. Tous les matériaux charriés par l'air agité, arrachés au sol ou à la mer par les vents, produits par le passage de la foudre à travers les couches gazeuses qui nous enveloppent, vomis par les volcans, dégagés des marais, rendus par mille causes diverses aux couches aériennes, nés même au sein de l'air par la fécondation de germes ailés, peuvent être ramenés à la Terre par l'eau pluviale. Rien n'est donc plus naturel que de chercher si la pluie ne renferme pas quelques-uns des principes utiles à la végétation. Étudier la pluie, c'est encore étudier l'atmosphère. Brandes et Zimmermann commencèrent de 1820 à 1825 des recherches régulières sur les eaux pluviales. Lorsque M. Liebig prit la direction du laboratoire de Giessen, il poursuivit les travaux de Zimmermann son prédécesseur. M. Liebig constata bientôt que les eaux de pluie renferment généralement de l'ammoniaque, mais il crut pouvoir conclure de ses analyses que l'acide nitrique n'existe que dans les eaux d'orage, et que les eaux de rivière et de source n'en contiennent pas. De tels résultats tenaient au mode d'analyse employé par le savant chimiste allemand; comme il n'étudiait que les résidus de l'évaporation des eaux pluviales, il ne trouvait des nitrates que lorsqu'ils étaient en quantité notable et qu'ils n'avaient pas été détruits par des réactions antérieures, lesquelles peuvent se produire au sein même des eaux recueillies, car la matière organique dissoute dans l'eau pluviale se brûle par l'oxygène des nitrates qui l'accompagnent.

En 1848, M. Henri Sainte-Claire-Deville constata la présence des nitrates dans des eaux courantes et il émit l'opinion que les eaux d'irrigation doivent probablement aux nitrates leurs bons effets. En 1850 je commençai à recueillir des eaux pluviales à Paris et

dans les campagnes voisines, et je fis connaître dans un travail publié en 1852 que l'ammoniaque et l'acide nitrique se trouvent normalement dans l'eau de pluie en quantités parfaitement dosables et qui correspondent à un apport de plusieurs kilogrammes d'azote par hectare. Toutes les précautions avaient été prises pour qu'il fût bien certain que les résultats n'avaient pu être influencés par les réactifs employés, ou par les udomètres dont on se servait. Du reste, déjà M. Henri Ben Jones avait trouvé, mais sans le doser, de l'acide nitrique dans les eaux pluviales recueillies à Londres, à Kingston, à Melbury et à Clonaketty, en Angleterre; bientôt ensuite M. Bineau dosa d'une manière régulière l'ammoniaque et l'acide nitrique de la pluie tombée à Lyon; M. Thomas Way fit les mêmes expériences dans la Grande-Bretagne; enfin, M. Boussingault constata que la rosée, que l'eau déposée par les brouillards, ainsi que l'eau de pluie elle-même, renferment et de l'ammoniaque et de l'acide nitrique; que c'est là une propriété spéciale de toutes les eaux météoriques, qu'elles soient recueillies au sein des villes, ou bien qu'elles soient tombées dans les campagnes, loin de tous les lieux habités.

M. Boussingault a fait voir que probablement le gisement de l'ammoniaque et de l'acide nitrique atmosphérique se trouve dans les couches aériennes les plus proches de la surface de la Terre, car les premières eaux de pluie que l'on reçoit en sont plus fortement chargées que celles qui tombent plus tard; vers la fin de longues pluies, on n'y rencontre plus que des traces tant d'ammoniaque que d'acide nitrique, ce qui prouve que la pluie trouve ces composés dans les couches aériennes qu'elle traverse pendant sa chute. J'espère pouvoir déterminer toutes les circonstances du phénomène en étudiant les pluies tombées pendant

chacune des 24 heures du jour, que recueillera un appareil construit d'après les ordres de M. le directeur de l'Observatoire impérial. Les influences exercées par la direction des vents, par les saisons, par la température extérieure, et par des causes encore inconnues pourront être déterminées, en séparant ainsi les eaux météoriques. Pour cette étude, les procédés de dosage de l'ammoniaque et de l'acide nitrique, imaginés par M. Boussingault, présenteront des avantages précieux à cause de la rapidité d'exécution qu'ils permettent sans nuire à la précision des résultats.

On trouve dans l'eau pluviale une quantité d'ammoniaque qui varie de quelques dixièmes de milligramme à 4 milligrammes par litre; dans l'eau de la rosée, on a trouvé environ 6 milligrammes d'ammoniaque, et dans l'eau des brouillards près de 50 milligrammes par litre. La quantité d'acide nitrique découverte par l'analyse s'élève aussi parfois à quelques milligrammes par litre. Mais ces deux corps, ammoniaque et acide nitrique, ne représentent pas la totalité de l'azote combiné qu'on rencontre dans les eaux météoriques. On y découvre aussi la présence d'une matière organique brune, complexe, azotée, douée d'une odeur spéciale rappelant celle du caramel, ayant la propriété de détruire les nitrates avec lesquels elle est dissoute, fournissant parfois des végétations cryptogamiques ou floconneuses dans la masse d'eau abandonnée dans des flacons bouchés. Brandes, Zimmermann, Hermbstädt, Kruger, Berzélius et M. Boussingault ont, comme nous, constaté dans les eaux pluviales la présence de cette matière organique qui exige qu'on prenne des précautions particulières dans le dosage des nitrates avec lesquels elle est mélangée.

Un grand nombre de sels, notamment des chlorures et des sulfates sodiques, potassiques, magnésiques et

calcaires, se trouvent encore dans les eaux pluviales, et fournissent à la végétation quelques-uns des éléments nécessaires à la vie des plantes. Dalton a trouvé en 1822 que de la pluie recueillie aux environs de Manchester, à quelque distance de la mer, renfermait 137 milligrammes de chlorure de sodium par litre. M. Isidore Pierre a trouvé 6 milligrammes de ce sel dans les eaux de pluie recueillies à Caen, et j'en ai constaté 4 milligrammes en moyenne dans les eaux de pluie de Paris. A mesure que les distances à la mer augmentent, la proportion de sel commun diminue; tout porte à penser que les chlorures des eaux pluviales ont été arrachées à la mer par les grands vents qui agitent si souvent l'océan, et ont été ensuite emportés dans les airs. Les pluies salées ont du reste été signalées dans l'antiquité par Pline, et de nos jours, par un grand nombre de voyageurs.

Si l'on admet que le chlorure de sodium, dont la présence dans l'atmosphère ne peut être révoquée en doute, provient de l'océan, il devient très-probable que l'iode et même le brome qui accompagnent le chlore dans les eaux de la mer doivent se retrouver aussi dans les parcelles salines infiniment déliées qui se rencontrent au sein des airs. Seulement les proportions relatives du chlore et de l'iode doivent alors être à peu près les mêmes dans les eaux de pluie et dans les eaux salées des mers. C'est dans ces limites, qui réduisent à de très-petites fractions la quantité d'iode qu'on retrouverait dans l'air, que l'on doit admettre, selon moi, la permanence de l'iode dans l'atmosphère, permanence que M. Chatin a cherché à démontrer par de nombreux travaux, et que quelques chimistes ont vérifiée, tandis qu'elle a été niée par d'autres.

On sait que M. Boussingault a constaté la présence de l'hydrogène carboné dans l'air atmosphérique; ce gaz

se dégage des terrains marécageux. Il est très-possible aussi que de l'hydrogène phosphoré se produise pendant la putréfaction souterraine des matières animales. Plusieurs chimistes, parmi lesquels je dois citer M. Girardin, n'hésitent pas à attribuer les mystérieux feux follets, qui ont en tout temps si fortement occupé les imaginations, à l'inflammation d'hydrogène phosphoré atmosphérique spontanément inflammable. S'il en est ainsi, de l'acide phosphorique doit se retrouver dans les eaux pluviales où je le recherche et crois l'avoir mis en évidence.

L'ensemble de toutes les matières dissoutes dans les eaux pluviales tombées en un lieu donné peut être pris, en quelque sorte, selon une idée qui m'a été suggérée par M. Dumas, comme mesure de l'impureté relative de l'atmosphère de ce lieu. D'après mes recherches, l'application de ce principe conduirait à démontrer que l'atmosphère de Paris (quartier de l'Observatoire impérial et du Luxembourg) est trois fois plus impure que l'atmosphère des campagnes voisines (parc de Sceaux, à Brunoy).

L'analyse chimique et les instruments d'optique délicats permettent encore de constater dans l'atmosphère la présence d'un grand nombre de matières diverses organisées que l'on appelle des miasmes, quand elles engendrent les fièvres; — que l'on reconnaît être souvent des semences végétales parce qu'elles vont se déposer sur les plantes et y deviennent l'origine du développement nefaste de végétations qui, comme l'*oidium* ou le *botrytis infestans*, dévorent les récoltes les plus précieuses, s'attaquent à la vigne et à la pomme de terre; — qui constituent aussi parfois des poisons énergiques soit pour l'homme, soit pour les animaux, et sont cause sans doute de fléaux terribles, du choléra

de l'homme, de la gattine des vers à soie. M. Pasteur, dans une très-belle suite de travaux, a montré que ces êtres infiniment petits de l'atmosphère peuvent produire des putréfactions et des fermentations dans une foule de composés. N'est-il pas vrai que de pareils résultats doivent fortement encourager les efforts de ceux qui s'attachent à l'étude de toutes les matières contenues dans l'atmosphère, quelque minime que soit d'ailleurs la proportion de ces substances minérales ou organisées. L'importance de ces corpuscules se mesure non pas à la grandeur de la masse, mais bien à l'énergie de l'action qu'ils exercent sur les animaux ou sur les végétaux.

Lorsqu'on approfondit ainsi l'étude de l'atmosphère, on est frappé de voir que ses deux éléments les plus importants sont l'oxygène qui existe en immense quantité, et les poussières minérales ou organisées que l'on avait trop négligées jusqu'à ce jour à cause de leurs faibles proportions.

L'oxygène atmosphérique, par ses puissantes affinités chimiques, prépare dans le sol et dans l'air les principaux aliments des plantes ; il donne naissance à l'acide carbonique et aux nitrates. L'acide carbonique attaque les roches, dissout les phosphates de l'écorce solide du globe. C'est de l'acide carbonique et des nitrates que proviennent la plus grande partie du carbone et de l'azote fixés parla végétation. Ce rôle considérable joué par les nitrates a été plusieurs fois entrevu. Virgile s'est occupé de l'emploi du nitre en agriculture ; Bacon y est revenu, mais la science restait incertaine ou inattentive à cet égard ; en 1840, MM. Barclay et Pusey montrèrent, par des expériences directes faites en Angleterre, l'efficacité agricole des nitrates ; les expériences de M. Kuhlmann, exécutées en 1844, confir-

mèrent ces premiers résultats ; enfin les expériences faites en 1855 par M. Boussingault furent décisives, et aujourd'hui l'importance du rôle des nitrates est affirmé par l'accord unanime de tous les savants qui s'occupent de recherches agronomiques, sans que l'on songe toutefois à nier l'efficacité de l'influence exercée par l'ammoniaque sur la végétation.

Quant aux matières de nature complexe, azotées ou autres, qui se trouvent en suspension dans l'air, elles produisent les effets les plus divers : elles expliquent les résultats de la jachère, qui enrichit lentement le sol abandonné à lui-même ou profondément remué par de nombreux labours pour être exposé à toutes les influences de l'air ; elles rendent compte d'une foule de faits dont on croyait ne jamais pouvoir dévoiler la cause. Ainsi l'esprit humain éprouve une grande joie : plus il approfondit, mieux il comprend ; la lumière se fait à mesure qu'il creuse les problèmes ; la vérité resplendit toujours plus belle.

Je m'arrête, Messieurs, quoique je n'aie pu étudier complètement toutes les parties du sujet que j'étais appelé à traiter devant vous. Malgré la grandeur des problèmes que j'ai agités, et à cause de mon insuffisance, il me reste le regret de n'avoir pu adoucir la déception que nous a fait éprouver l'absence de M. Dumas.

DEUX
PIÈCES HISTORIQUES

CONCERNANT LES OPINIONS
DE LAVOISIER
AU SUJET DE LA FORMATION DES ÊTRES ORGANISÉS
ET CELLES
DE N. LE BLANC
AU SUJET DE LA THÉORIE DES ENGRAIS

RECUEILLIES
PAR M. DUMAS
PRÉSIDENT DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

MESSIEURS,

I

Il y a vingt ans, pendant l'année scolaire 1840 et 1841, après avoir exposé successivement les phénomènes et les lois particulières qui étaient connus alors, concernant la formation des plantes et des animaux, je terminais mes leçons à la Faculté de médecine par un résumé, recueilli par les journaux du temps et publié sous le titre de « Leçon sur la statique chimique des êtres organisés. »

Ce serait fausse modestie que de me croire obligé de rappeler ici les principes énoncés dans cette leçon. Non-seulement ils étaient l'expression des vues qui nous avaient guidés, mon ami M. Boussingault et moi, dans un grand nombre de recherches entreprises en commun, mais ils répondaient à des tendances de la science tellement universelles, quoique bien confuses encore dans la plupart des esprits, qu'ils ont immédiatement pris place dans tous les cours publics, comme dans les livres ou traités élémentaires. Ils sont par conséquent connus de toutes les personnes qui s'intéressent au progrès de la philosophie naturelle.

Pourquoi n'ajouterais-je pas qu'en ce qui me concerne, le moment où se dévoilèrent, dans leur lucide simplicité, les rapports qui unissent les deux règnes et les différences qui les séparent, a été l'un des plus

heureux de ma carrière scientifique. Sous l'impression d'un tableau qui me semblait pour la première fois s'offrir aux regards des hommes avec la netteté et la sûreté convenables à la grandeur de l'objet, la conservation et la transmission de la vie sur la terre, quelque émotion était peut-être permise. Mon improvisation s'en ressentit et laissa bien voir, malgré tous mes efforts pour rester dans le ton habituel de mon enseignement, de quels sentiments je me sentais troublé, au moment où l'un des plus merveilleux parmi les grands procédés de la création semblait enfin se traduire et se reconstituer sous nos yeux.

Cette conclusion de vingt ans de travaux assidus poursuivis par deux savants qui s'étaient voués l'un et l'autre à l'étude de la chimie et à celle des sciences naturelles, beaucoup la trouvèrent aventureuse; elle était pourtant d'un demi-siècle au moins en retard.

En effet, six ans après la publication de la statique chimique des êtres organisés, je recevais de l'Académie des sciences, consultée par le ministre de l'instruction publique, la mission de réunir les renseignements nécessaires pour donner un avis sur une édition des œuvres de Lavoisier. A cette occasion et au sein de la commission qui m'avait désigné pour son rapporteur, M. Arago nous faisait connaître l'existence des registres du laboratoire de Lavoisier, alors en sa possession, et celle de papiers de ce grand homme, demeurés entre les mains de sa famille. Ces papiers m'ayant été communiqués, je procédai à un dépouillement pieux et attentif de ces nobles reliques.

Je croyais avoir pris une connaissance suffisante de ces documents, lorsque plus tard, dans les registres que M. Arago avait conservés je trouvai l'indice que les derniers travaux de Lavoisier n'avaient pas été

entièrement connus du monde savant, et j'examinai de nouveau en conséquence avec une précaution particulière toutes les pièces qui m'avaient paru mériter une étude spéciale. Je ne découvris pourtant pas, ni dans cette première, ni dans cette seconde exploration, le document qui devait me causer une si profonde surprise.

Parmi les papiers de Lavoisier, quelques cartons sont consacrés à des pièces purement administratives : comptes de l'Académie des sciences dont il était trésorier, affaires ou rapports concernant la ferme générale, etc. Si je n'avais songé plus récemment à y chercher des renseignements sur le prix fondé par l'Académie des sciences relativement à la décomposition du sel marin pour en extraire la soude, point de départ incontestable des travaux de N. Le Blanc et de sa découverte, j'ignorerais encore l'existence du précieux fragment que je livre au public. Il était confondu au milieu des pièces comptables de l'Académie des sciences, avec divers documents relatifs aux prix de cette compagnie, les uns et les autres sans intérêt.

Cette note paraît être, en effet, le programme ou le projet de programme d'un ou de plusieurs prix qui auraient dû être fondés au nom de l'Académie. La pièce est en entier de la main de Lavoisier. Comme à l'ordinaire, pour tous ses écrits, la première rédaction en est modifiée par des corrections nombreuses. Mais elle n'est pas accompagnée de la copie qu'il faisait toujours exécuter pour l'impression et qu'il corrigeait ordinairement encore de sa main avant de la livrer à l'imprimeur. Presque toujours, en effet, on retrouve pour ses ouvrages imprimés, des manuscrits représentant : 1° le premier essai, 2° la rédaction terminée, 3° la copie corrigée, témoignages de son respect pour le public et pour lui-même. Dans le cas actuel, il semblerait

que le travail ait été interrompu avant d'avoir reçu sa dernière consécration.

L'intervention du nom d'Hassenfratz, dont les expériences sur la végétation sont de 1792, semble placer vers la fin de 1792 ou au commencement de 1793 la date de ce document.

Quoi qu'il en soit, en voici le texte. Soixante-quinze ans après que la main de Lavoisier l'avait tracé, il vient apprendre au monde savant par une preuve nouvelle quelle était la portée et la sûreté de vues de ce grand génie. Il témoigne aussi, une fois de plus de sa complète abnégation. Car Lavoisier déposait dans une pièce destinée à rester anonyme, où sa personnalité devait disparaître, absorbée par celle de l'Académie, des vérités qui ne se sont révélées qu'un demi-siècle après sa mort et à la suite d'études qui avaient exigé vingt ans de la vie de ceux qui croyaient comme M. Liebig et nous-mêmes, les rencontrer pour la première fois.

PIÈCE sans titre, de la main de LAVOISIER.

« Les végétaux puisent dans l'air qui les environne, dans l'eau et en général dans le règne minéral, les matériaux nécessaires à leur organisation.

« Les animaux se nourrissent ou de végétaux ou d'autres animaux qui ont été eux-mêmes nourris de végétaux, en sorte que les matières qui les forment sont toujours en dernier résultat tirées de l'air et du règne minéral.

« Enfin, la fermentation, la putréfaction et la combustion rendent perpétuellement à l'air de l'atmosphère et au règne minéral les principes que les végétaux et les animaux en ont empruntés.

« Par quels procédés la nature opère-t-elle cette

merveilleuse circulation entre les deux règnes? Comment parvient-elle à former des substances combustibles, fermentiscibles et putrescibles avec des combinaisons qui n'avaient aucune de ces propriétés? Ce sont des mystères impénétrables. On entrevoit cependant que puisque la combustion et la putréfaction sont les moyens que la nature emploie pour rendre au règne minéral les matériaux qu'elle en a tirés pour former des végétaux et des animaux, la végétation et l'animalisation doivent être des opérations inverses de la combustion et de la putréfaction.

« L'Académie ayant la disposition de quelques fonds qu'elle peut appliquer à la proposition d'un prix, elle a cru devoir fixer l'attention des savants sur ces grands phénomènes de la nature dont l'explication ne paraît pas impossible depuis les découvertes de la chimie moderne.

« Déjà, elle a nommé une commission de cinq de ses membres auxquels ont été adjoints MM. Hassenfratz et Seguin. Un local est disposé au Jardin des plantes et les commissaires vont entreprendre une suite d'expériences sur la végétation.

« C'est donc sur l'animalisation, sur la nutrition des animaux que l'Académie appelle l'attention des savants de toutes les nations. Elle ne se dissimule pas que le problème qu'elle propose de résoudre embrasse une immense étendue, qu'il suppose la connaissance analytique des substances qui servent à la nourriture des animaux, des altérations qu'elles éprouvent successivement dans le canal qui les reçoit d'abord par le mélange du suc salivaire, secondement par le mélange du suc gastrique, troisièmement par le mélange de la bile, qu'il suppose même jusqu'à un certain point la connaissance analytique de ces différents sucs et de ces différentes humeurs.

« Il suppose surtout la connaissance des gaz qui se dégagent pendant le cours de la digestion, de la manière dont la digestion rend au sang ce qui lui est enlevé continuellement par la respiration. Enfin comme les animaux dans l'état de santé et lorsqu'ils ont pris leur croissance reviennent chaque jour, à de légères différences près, au même poids qu'ils avaient la veille, il en résulte que la recette est égale à la dépense et qu'on peut rendre par conséquent exactement compte de l'emploi des aliments que les animaux consomment chaque jour.

« L'Académie, en présentant ainsi l'ensemble d'un grand travail, ne se flatte pas qu'aucun concurrent puisse le résoudre dans son entier. Mais elle permet à chacun d'attaquer le problème dans le sens qu'il jugera à propos, et le prix sera proclamé en faveur de celui qui en aura résolu quelque portion. Elle espère de plus pouvoir récompenser par des accessits ceux des concurrents qui n'auront pas obtenu le prix.

« L'Académie se propose encore de repropose successivement les différentes parties de ce même sujet qui n'auront pas encore été traitées. »

J'ajouterai peu de mots à ce document. En le lisant pour la première fois, en y retrouvant nos pensées actuelles formulées en termes d'une incomparable noblesse, en songeant que la main qui avait tracé de telles lignes venait d'écrire peut-être la dernière des inspirations du génie qui la dirigeait, on demeure à la fois confondu d'admiration et pénétré de douleur. Qui ne serait fier d'avoir aperçu à une certaine heure de sa vie ce que Lavoisier avait inventé dans toute la vigueur de son génie ? Comment ne pas admirer avec quelle simplicité il abandonne à la communauté académique des vues, des découvertes auxquelles le pu-

blic a fait plus tard un accueil d'un prix si élevé? Comment ne pas se dire que celui qui se montrait si prodigue devait être bien riche encore et ne pas répéter une fois de plus que sa cruelle mort fut pour notre pays un grand deuil et pour la science un irréparable malheur?

Trois circonstances donnent à ce document son caractère propre et font voir que le plan d'idées suivi par Lavoisier, si souvent éprouvé et toujours heureux, lui sert encore ici de guide.

S'il est vrai que les rapports qui unissent le règne minéral aux végétaux, les végétaux aux herbivores, et ces derniers aux carnivores avaient été indiqués avant lui, comme on retrouve bien cette puissance d'analyse et cette forme algébrique dont il aime à revêtir les vérités physiques dans cette phrase prophétique que seul il pouvait écrire : « Puisque la combustion et la putréfaction sont les moyens que la nature emploie pour rendre au règne minéral les matériaux qu'elle en a tirés pour former des végétaux et des animaux, la végétation et l'animalisation doivent être des opérations inverses de la combustion et de la putréfaction. »

S'il est également vrai que beaucoup aient pu imaginer comment l'analyse chimique devrait rendre service à la science de la vie en dévoilant la nature des liquides et des solides appartenant aux organes ou aux tissus des êtres organisés, ainsi que celle des sécrétions et des excréments des animaux, Lavoisier ne s'arrête pas là. Il veut que les résultats de toutes ces analyses concourent à résoudre la vraie question, celle de la statique animale qu'il pose en ces termes : « Les animaux, lorsqu'ils ont pris leur croissance et dans l'état de santé reviennent chaque jour à de légères différences près au même poids qu'ils avaient la veille;

il en résulte que la recette est égale à la dépense et qu'on peut rendre par conséquent exactement compte de l'emploi des aliments que les animaux consomment chaque jour. »

Qui ne sait que les belles analyses des liquides et des solides de l'économie animale exécutées au commencement du siècle par Berzélius et rapportées par lui à l'unité de poids, n'ont pris un sens véritablement physiologique que lorsque l'école française découvrant de nouveau le théorème de Lavoisier les a ramenées à l'ensemble de l'animal et à l'unité de temps ?

Enfin, quand je terminais ma leçon sur la statique chimique des êtres organisés en disant : « Ce tableau résume des opinions qui à mon sens ne sont que les conséquences et les développements de la grande voie que Lavoisier a tracée à la chimie moderne, » je ne prévoyais pas qu'elles seraient aussi complètement justifiées vingt ans plus tard par une découverte inespérée. A mon avis, nous possédons maintenant, peut être, le sens caché d'une phrase que j'avais déjà signalée ailleurs. Lavoisier dit, en effet, dans son traité de chimie : « Ce n'est point ici le lieu d'entrer dans aucun détail sur les corps organisés ; c'est à dessein que j'ai évité de m'en occuper dans cet ouvrage, et c'est ce qui m'a empêché de parler du phénomène de la respiration, de la sanguification et de la chaleur animale. Je reviendrai un jour sur ces objets. » Comme l'édition d'où j'extrais cette phrase est elle-même de 1793, on ne peut douter que Lavoisier en ait rattaché le sens aux vues qui venaient de prendre sous sa plume une forme si arrêtée et si puissante.

On se demande où en serait aujourd'hui la physiologie générale, si la hache révolutionnaire n'avait pas brisé le cours de cette belle vie et si les travaux que ce grand homme aurait produits avaient pu être suivis

sans interruption par ceux que ses successeurs auraient exécutés, sans doute, guidés par des lumières que seul il possédait et qui pendant un demi-siècle encore sont restées cachées.

Les contemporains de Lavoisier eux-mêmes ont-ils connu ces vues? Comment auraient-ils pu les oublier, s'ils en avaient eu connaissance? Comment des opinions, qui retrouvées à l'heure propice ont été immédiatement popularisées, se seraient-elles à ce point effacées du souvenir des savants qu'au milieu des discussions de priorité auxquelles elles ont donné lieu le nom de Lavoisier n'ait jamais été cité? Comment, enfin, a-t-il suffi de se pénétrer de l'esprit de ses méthodes pour être conduit à des conséquences presque identiques avec celles qu'il formulait lui-même?

À ces questions, je n'hésite point à répondre que le document qui précède est tellement en avance sur l'époque à laquelle il remonte, que Lavoisier seul pouvait en saisir toute la portée. De même qu'après avoir démontré la nature des oxydes et celle des acides, il lui avait fallu quinze ans de travail, de patience et de modeste abnégation pour faire accepter ses opinions sur la chimie minérale; de même, il aurait fallu qu'il fût l'éducation de ses contemporains pendant de longues années pour leur faire admettre de telles vues sur la chimie des êtres organisés. Ainsi, ce document a pu être ignoré de ses contemporains; s'ils l'ont connu ils ont pu au milieu des troubles de l'époque ne lui accorder qu'une attention distraite. En tout cas, il n'y a pas à s'étonner qu'ils n'en aient pas compris le grand caractère et la singulière divination, lorsqu'il restait encore tant de faits à trouver pour en justifier les termes?

Enfin, on peut dire que si les découvertes de Lavoisier, sont restées dans la science comme autant de vérités fondamentales, l'esprit qui se révèle dans ses

œuvres, la méthode qui le guide n'ont pas été toujours compris de la génération qui succéda immédiatement à la sienne. Il est donc assez naturel que ceux qui ont fait plus tard de son esprit et de sa méthode une étude constante et approfondie aient instinctivement ressaisi le fil de sa pensée.

Seulement, c'est à la longue et par un labeur patient qu'ils ont retrouvé la vérité, tandis que Lavoisier devançant son siècle et devinant un avenir que rien n'annonçait, l'avait découverte d'un seul jet et comme sans effort par une inspiration de son génie.

En résumé, si on veut se représenter quelles étaient les données et quelles pouvaient être les vues de Lavoisier sur les questions de chimie organique, il faut se rappeler :

1° Qu'il avait découvert le procédé qui sert à faire toutes les analyses organiques; leur combustion par l'oxygène;

2° Qu'il a su de plus, comme le prouvent ses registres de laboratoire, qu'au lieu de les brûler dans l'oxygène gazeux, on pouvait les brûler par les oxydes métalliques, et qu'au lieu de mesurer le gaz acide carbonique produit, il était mieux de le peser, après l'avoir absorbé dans deux flacons successifs de potasse liquide;

3° Qu'il a vu que les corps de la chimie organique devaient être considérés comme étant des oxydes ou des acides de radicaux composés;

4° Enfin, qu'il a connu ou deviné les grands traits qui caractérisent la vie des animaux et celle des plantes; le rôle qui appartient à chacun des deux règnes organiques dans l'équilibre des forces de la vie; le moyen enfin, par lequel la matière minérale sort de la nature organique, la combustion, et surtout celui par lequel elle y entre, la réduction.

II

Comment les plantes fixent-elles l'azote qui fait partie de leurs tissus ? Jamais question ne fut plus controversée ni mieux éclaircie.

Le règne végétal pouvait prendre une partie de son azote à l'air directement et en recevoir le complément des matières organiques azotées en décomposition sur le sol. Il pouvait aussi l'emprunter plus spécialement à des combinaisons binaires, l'ammoniaque ou l'acide azotique. Tellès étaient encore, il n'y a pas longtemps, les alternatives de l'opinion des chimistes.

Sans examiner ici comment l'ammoniaque qui est répandu à la surface du sol peut devenir de l'acide azotique sous l'influence de l'air ni comment l'acide azotique peut reproduire de l'ammoniaque dans les profondeurs non aérées des terres livrées à la végétation, je pense que celui qui le premier a reconnu et constaté l'efficacité spéciale de l'un ou de l'autre de ces composés a fait faire un grand pas à la théorie des engrais. Car il a du même coup montré en quelle forme les engrais azotés étaient réellement utiles et comment, malgré son abondance, l'azote de l'air ambiant ne peut pas suppléer l'azote engagé dans une combinaison binaire et déjà condensé.

A ce titre, le rapport suivant retrouvé par la famille de N. Le Blanc dans les papiers de cet homme dont le nom mérite à tant d'autres égards un souvenir durable, m'a paru digne d'être recueilli. Si je ne me trompe, il fait remonter à Le Blanc l'origine de beaucoup d'aperçus dont les engrais azotés ont été l'occa-

sion ou l'objet depuis trente ans. Bien entendu qu'on n'entend pas diminuer le mérite de ceux qui les ont produits dans la science, car on a lieu de le penser, le document qu'on va lire n'a pas été publié jusqu'à présent.

Séance de l'Académie des sciences du lundi 20 messidor an xii.

« Un membre, au nom d'une commission¹, lit le rapport suivant sur un Mémoire de M. Le Blane, portant pour titre : *Observations sur les substances ammoniacales considérées principalement comme matières végétales*.

« On sait que les matières animales et végétales décomposées, et dans l'état de putréfaction deviennent entre les mains des agriculteurs d'excellents engrais; mais on n'est pas aussi avancé sur la manière dont elles agissent, non plus que sur la cause qui détermine les effets qu'elles produisent.

« Ce n'est pas cependant qu'on ait négligé les recherches sur cet objet important, mais le seul résultat qu'elles aient fourni jusqu'à présent, se réduit à des conjectures vagues et incertaines, et à des théories si peu satisfaisantes, qu'il faut convenir qu'il reste encore beaucoup de travaux à faire, avant qu'on ait obtenu la solution du problème qu'on propose depuis si longtemps.

« Parmi les sciences qui peuvent le plus contribuer à procurer des lumières sur l'objet dont il s'agit, la chimie doit tenir le premier rang; elle seule en s'occupant de l'analyse des engrais contribuera non-seulement à jeter un nouveau jour sur l'économie agricole, mais elle parviendra encore à la perfectionner en simplifiant ses procédés.

1. La commission était composée de Vauquelin, Fourcroy et Deyeux.

« Pénétré des avantages qui pourraient résulter d'un travail entrepris d'après ces vues, M. Le Blanc a essayé de s'en occuper, déjà même il a recueilli quelques faits précieux qu'il a consignés dans le Mémoire dont nous allons rendre compte à la classe.

« Un des engrais, dit M. Le Blanc, dont l'effet est le plus remarquable, est bien certainement la *poudrette*, c'est-à-dire le résidu des déjections animales qui, privé par l'évaporation spontanée de son humidité, se trouve réduit à une espèce de terreau.

« En analysant cette substance, l'auteur a reconnu qu'elle contenait une très-grande quantité d'ammoniaque combinée avec différents acides. Comparant ensuite ces propriétés avec celles qu'ont aussi les autres engrais, il s'est bientôt aperçu que, plus la quantité des sels ammoniacaux que ces derniers contiennent est considérable, et plus aussi leur influence sur la végétation devient sensible.

« C'est pour cela sans doute que les eaux vannes, les urines, le sang pourri, et beaucoup d'autres fluides de cette espèce qui tous donnent beaucoup d'ammoniaque, sont employés si utilement pour fertiliser les terres et remplacent si souvent avec tant d'avantage les autres fumiers dont on a coutume de se servir.

« La conséquence naturelle de ce premier fait est que les substances ammoniacales ont une influence marquée sur la végétation et que, soit qu'elles agissent entières, soit que leur action ne puisse être attribuée qu'aux principes qu'elles fournissent en se décomposant, il n'en est pas moins certain que l'ammoniaque doit faire une des bases essentielles de toute espèce de fumier, et que plus les matières qu'on emploiera contiendront de cette substance et plus aussi leur effet sera assuré.

« En partant de ce principe, on conçoit facilement

de quelle importance il est de ne plus perdre les déjections animales et de les employer à fertiliser des terres qui, faute d'engrais ordinaires, ne donnent pas un produit qui puisse dédommager le cultivateur des peines qu'il a prises.

« En vain a-t-on prétendu que la *poudrette* avait des inconvénients, et surtout celui de brûler les plantes; que son emploi ne convenait qu'aux terrains humides, et qu'en général les cultivateurs en faisaient peu de cas aujourd'hui.

« Toutes ces assertions, dit M. Le Blanc, sont démenties par le fait. Pour en avoir la preuve, il suffit de savoir que dans plusieurs cantons de la Normandie, on se sert de la *poudrette*, et que sa consommation est si considérable, qu'il est à croire qu'avant peu, l'exploitation actuelle de cette matière ne suffira pas pour des pays plus voisins. Or, assurément si les reproches qu'on fait à la *poudrette* étaient fondés, les cultivateurs ne mettraient pas tant d'empressement à s'en procurer, elle serait abandonnée comme inutile.

« Sans doute, il s'est rencontré des terrains où la *poudrette* a pu devenir nuisible; mais que conclure de ce fait? Rien autre chose, sinon, qu'il en est de cette matière comme de tous les fumiers dont le choix doit être fait d'après la nature du terrain auquel ils sont destinés.

« Au reste, en admettant même que la *poudrette* ne convienne pas pour fumer toutes les terres, on ne pourra pas au moins disconvenir que les effets qu'elle produit sur celles où on cultive les graminées sont tels qu'on est, en quelque sorte, dans le cas de s'en étonner.

« Le parti qu'on peut tirer de la *poudrette* ne se borne pas, suivant M. Le Blanc, à rendre les terres plus fertiles, on peut l'utiliser encore, en la faisant

servir à la fabrication du muriate d'ammoniaque. Les vannes qu'on trouve dans les bassins où on dépose les matières fécales peuvent aussi servir au même usage, il ne s'agit que de les disposer pour cela.

« C'est surtout de cet objet dont M. Le Blanc paraît s'être occupé.

« D'après les expériences qu'il dit avoir faites, il semble faire entendre que ces vannes étant très-riches en ammoniaque, on pourrait en extraire cet alcali, et qu'à l'aide de procédés qui lui sont particuliers, rien ne serait si facile que de se procurer ce produit en très-grande quantité.

« Si maintenant on résume tous les objets qui font le sujet du Mémoire de M. Le Blanc, on voit :

« 1° Qu'il établit comme chose certaine que l'ammoniaque et même les sels ammoniacaux, seuls résultats, en grande partie, de la décomposition des substances animales, sont principalement ceux qui, dans les fumiers, agissent comme engrais ;

« 2° Que la *poudrette*, c'est-à-dire le résidu de l'évaporation des matières fécales, contenant beaucoup de sels ammoniacaux, doit, par cela même, produire un excellent engrais ;

« 3° Que les vannes, les urines, et autres fluides de cette espèce contenant aussi beaucoup de sels ammoniacaux, et étant par conséquent susceptibles de fournir une grande quantité d'ammoniaque, ne doivent pas être perdus, mais qu'on doit les recueillir pour les faire servir à la fabrication du muriate d'ammoniaque dont l'usage dans les arts est aujourd'hui très-étendu ;

« 4° Enfin, que M. Le Blanc paraît avoir trouvé des procédés sûrs et économiques pour obtenir de ces fluides le produit ammoniacal qu'ils contiennent.

« En admettant que tout ce que M. Le Blanc a consigné dans son Mémoire soit exact, comme tout porte à le croire, il devra en résulter, d'un côté, qu'il aura contribué à éclairer la théorie des engrais, et que de l'autre il aura prouvé la possibilité d'utiliser des matières qui, repoussantes par l'odeur fétide qu'elles exhalent, sont toujours abandonnées et causent beaucoup de tourment lorsqu'il s'agit de s'en débarrasser.

« Considéré sous ce double point de vue, le travail de M. Le Blanc mérite quelque attention; aussi pensons-nous que la classe doit applaudir aux efforts de ce chimiste, et l'engager à poursuivre des recherches qui, indubitablement le conduiront à des résultats utiles. »

Je me suis assuré que ce rapport est une analyse exacte et condensée du Mémoire de Le Blanc lui-même dont je possède le manuscrit. Il ne renferme rien qui n'appartienne à Le Blanc.

Je termine cette communication à la Société chimique, si empressée d'accueillir tout ce qui rectifie nos connaissances sur les droits de chacun à l'invention des idées nouvelles, en lui demandant d'y voir un nouveau témoignage de respect pour la mémoire de Lavoisier, et de sympathie pour celle de Le Blanc, qu'elle sera heureuse, j'en suis sûr, d'inscrire dans la première de ses publications.

VIN.

518021



TABLE.

	Pages.
<u>INTRODUCTION.....</u>	1
RECHERCHES SUR LA DISSYMMÉTRIE MOLÉCULAIRE DES PRODUITS ORGANIQUE NATURELS, par M. L. Pasteur.....	1
<u>HISTOIRE DES RADICAUX ORGANIQUES, par M. Auguste Cahours..</u>	49
<u>HISTOIRE GÉNÉRALE DES GLYCOLS, par M. Adolphe Wurtz.....</u>	101
<u>DE LA SYNTHÈSE EN CHIMIE ORGANIQUE, par M. Berthelot.....</u>	141
<u>DES LOIS DE NOMBRES EN CHIMIE ET DE LA VARIATION DE LEURS CONSTANTES, par M. H. Sainte-Claire Deville.....</u>	205
<u>DE L'INFLUENCE EXERCÉE PAR L'ATMOSPHÈRE SUR LA VÉGÉTATION, par M. Barral.....</u>	241
<u>PIÈCES HISTORIQUES, relatives à Lavoisier et à N. Le Blanc, par M. Dumas.....</u>	289

PARIS. — IMPRIMERIE DE CH. LAHURE ET C^e
Rues de Fleurus, 9, et de l'Ouest, 21



